
INSTITUTO DE FÍSICA - UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

**Efeitos da Distribuição da População de Cobalto
e Magnésio nas Propriedades Estruturais e
Magnéticas de Nanopartículas de $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ e
 $\text{Mg}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$**

Dissertação apresentada ao
programa de Pós-Graduação
em Física da Universidade de
Brasília como parte dos
requisitos à obtenção do
título de MESTRE EM
FÍSICA.

Fábio Nakagomi
Orientador: Prof. Dr. Sebastião William da Silva

Brasília – DF
Setembro de 2008

If in some cataclysm, all of scientific knowledge were to be destroyed, and only one sentence passed on to the next generations of creatures, what statement would contain the most information in the fewest? I believe it is the atomic hypothesis (or the atomic fact, or whatever you wish to call it) that all things are made of atoms - little particles that move around in perpetual motion, attracting each other when they are a little distance apart, but repelling upon being squeezed into one another. In that one sentence, you will see, there is an enormous amount of information about the world, if just little imagination and thinking are applied.

Richard P. Feynman

Dedicatória

***Ao meu pai Osvaldo, pois tudo que eu quero é um dia ser um grande
homem como ele é.***

Agradecimentos

À minha amada e querida Deise por ser a minha única certeza nesse
Universo tão estranho;

Ao Prof. Dr. Sebastião William da Silva, “O CHEFE”, pois, além de Física,
me ensinou muito sobre a vida. A minha gratidão lhe será eterna;

Ao meu irmão Bruno, minha tia Teresa, minha avó Nobuko, aos meus tios Márcio e
Nancy, Marco e Raquel, Davi e Mi. Além das minhas queridas primas Andréia e Carol;

Ao Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior da Universidade Federal de Goiás pela síntese das
amostras e medidas de Raios-X utilizadas ao longo desse trabalho;

Aos Professores Dr. Vijayendra Kumar Garg e Dr. Aderbal Carlos de Oliveira pelos
valiosos ensinamentos e discussões ao longo dessa jornada e pelas medidas de
Espectroscopia Mössbauer;

Aos Professores Dr. Júnio Márcio Rosa Cruz, Dr. Pedro Augusto Matos Rodrigues, Dr.
Paulo Sérgio da Silva Caldas, e Dr. José Antônio Coaquira pelas valiosas discussões e
ensinamentos.

Aos amigos da “Batcaverna”: Jalles, Juliana, “Sir” Ádamo, Rafael “O Cubano”, Frank
“Frangão” e “Marcelão”;

Aos meus “irmãos”, filhos de “Sebas”: Camila, Roberto, Jonathan e “Mister” Anderson;

Aos amigos da Física: “Gus”, Aaron, Pedro, “Gui”, Gustavo Belo, Tiago “Salgadinho”,
Thiago Prudêncio, Karina, Naila, Alex “Cebola”, Fleury, Rafael “Félix”, Ednardo,
“Heldão”, William, Fernando “Mini-Cara”, Márcio, Andrei “Dinei”, “Gaby”, Fábio
“My Face”, “Vavá”, Brunno “Padre”, “Sergim” e Marianne, Marquinhos, e inclusive o
Álvaro “Zé Macaxeira”;

Aos meus “irmãos espirituais”: Marcelo, Rafael Ono, Danielzinho, Arsênio, Rafael
Silva, Fernando, Cláudio Monteiro e Thiago “Vacão”;

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos

Resumo

A dependência da quantidade de Cobalto (Co) e Magnésio (Mg) nas propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de ferritas de $Co_xFe_{(3-x)}O_4$ ($0,05 \leq x \leq 1,6$) e $Mg_xFe_{(3-x)}O_4$ ($0,5 \leq x \leq 1,5$) crescidas pelo método de reação de combustão foi investigada por espectroscopias de Raios-X, Raman, e Mössbauer. Os dados Mössbauer revelaram que os íons divalentes (Co^{2+} , Mg^{2+}) ocupam os sítios tetraédricos e octaédricos em ambos os conjuntos de amostras. Entretanto, foi verificado que enquanto as amostras de $Co_xFe_{(3-x)}O_4$ apresentam uma distribuição do tipo espinélio inversa para baixas concentrações de Co com tendência a uma espinélio mista com o aumento de x . A ferrita de magnésio apresenta comportamento oposto. Para valores de $x \leq 0,4$ os dados experimentais indicaram que o caroço das nanopartículas de $Co_xFe_{(3-x)}O_4$ está coberta por uma camada de hematita cuja espessura depende de x . A espectroscopia Raman comprovou que a co-existência dessas duas fases é responsável por uma interface caroço/camada altamente estressada que leva a uma redução da simetria dos sítios tetraédricos e octaédricos, explicando assim a variação observada dos parâmetros hiperfinos nesse intervalo de x . Para valores de $x > 0,4$ foi constatado que os parâmetros hiperfinos de ambos os conjuntos de amostras praticamente não são afetados com a introdução dos íons divalentes. Excetuando-se o decréscimo observado para o campo hiperfino nas amostras de $Mg_xFe_{(3-x)}O_4$. Devido à grande diferença entre as massas dos íons de Fe^{3+} e Mg^{2+} foi observado um desdobramento do modo A_{1g} , o qual permitiu o uso da espectroscopia Raman para quantificar a distribuição de Mg^{2+} e Fe^{3+} nos sítios tetraédricos e conseqüentemente, obter a distribuição de cátions para as amostras de $Mg_xFe_{(3-x)}O_4$. Foi verificado que esses resultados estão em boa concordância com os dados obtidos por Mössbauer.

Abstract

The Cobalt (*Co*) and Magnesium (*Mg*) content dependence of the structural and magnetic properties of $Co_xFe_{(3-x)}O_4$ ($0.05 \leq x \leq 1.6$) and $Mg_xFe_{(3-x)}O_4$ ($0.5 \leq x \leq 1.5$) ferrites nanoparticles grown by combustion reaction were investigated by X-Ray diffraction, Raman, and Mössbauer spectroscopy. The Mössbauer data revealed that Co^{2+} and Mg^{2+} divalent ions occupy both tetrahedral and octahedral sites of both sets of samples. However, it was verified that while the cobalt ferrite samples presented a cation distribution of inverse spinel type at low *Co* concentrations, which tends to a mixed spinel as the cobalt concentration increases, the opposite behavior was observed for the magnesium ferrite. For $x \leq 0.4$, the experimental data indicated the presence of a hematite phase forming a shell around the core of the nanoparticle, whose thickness is *x* dependent. The Raman spectroscopy showed that the co-existence of those two phases is responsible for a highly stressed core-shell interface, leading to the symmetry reduction of the tetrahedral and octahedral sites, explaining the changes in the hyperfine parameters in this *x* range. For $x > 0.4$, it was verified that the hyperfine parameters are not affected by the introduction of the divalent ion for both ferrites, except for an observed decrease of the hyperfine field in the $Mg_xFe_{(3-x)}O_4$ samples. Due to the large difference between Fe^{3+} and Mg^{2+} ions masses, an A_{1g} splitting mode was observed, which allowed us to quantify Fe^{3+} and Mg^{2+} distribution in the tetrahedral sites and, consequently, to obtain the cation distribution of the $Mg_xFe_{(3-x)}O_4$ samples. These results are in good agreement with the Mössbauer data.

Sumário

Capítulo 1 - Introdução	1
Capítulo 2 - Introdução ao Magnetismo	4
2.1 - Pequeno Histórico Sobre o Magnetismo.....	4
2.2 - A Origem dos Momentos Atômicos	10
2.3 - Interação de Troca (<i>Exchange</i>)	15
2.3.1 - Comportamentos Magnéticos.....	19
2.1 - Materiais Ferrimagnéticos com Estrutura Espinélio	19
2.1.1 - Estrutura Magnética da Ferrita de Cobalto.....	23
2.1.2 - Estrutura Magnética da Ferrita de Magnésio	24
Capítulo 3 - Técnicas Experimentais	25
3.1 - Espectroscopia Mössbauer.....	25
3.1.1 - O Efeito Mössbauer.....	25
3.1.2 - A Probabilidade do Efeito Mössbauer.....	29
3.1.3 - Interações Hiperfinas e Posições de Linha.....	30
3.1.4 - Campo Magnético Efetivo.....	38
3.2 - Espectroscopia Raman	40
3.2.1 - Pequeno Histórico Sobre Espectroscopia Raman	40
3.2.2 - Espalhamento Rayleigh e Espalhamento Raman	43
3.2.3 - Dipolos Elétricos Oscilantes como Fontes de Radiação Espalhada ..	44

3.2.4 - Teoria Clássica	45
3.2.5 - Teoria Quântica	49
3.2.6 - Vibrações em sólidos cristalinos	53
3.2.7 - Espalhamento Raman em Nanoestruturas	57
3.2.8 - Espectroscopia Raman em Estruturas do Tipo Espinélio Cúbica	59
3.3 - Raios-X	63
3.3.1 - Pequeno histórico	63
3.3.2 - O fenômeno da difração de Raios-X	66
Capítulo 4 - Procedimentos Experimentais.....	69
4.1 - Difração de Raios-X.....	69
4.2 - Espectroscopia Raman	69
4.3 - Espectroscopia Mössbauer	70
4.4 - Descrição da Síntese	71
Capítulo 5 - Resultados e Discussões	73
5.1 - A influência da população de cobalto nas propriedades estruturais de CoxFe(3 – x)O4 - (Nakagomi, et al., 2007).	73
5.2 - Investigação por Espectroscopia Raman da Distribuição de Cátions em Nanopartículas de MgxFe3 – xO4	87
Capítulo 6 - Conclusões	107
6.1 - Perspectivas de Trabalhos Futuros.....	109
Capítulo 7 - Bibliografia	110

Lista de Figuras

Figura 2-1 - Representação de uma bússola primitiva chinesa datando de 3000 a.C. Uma espécie de “colher” de magnetita sobre uma superfície polida de cobre que apontava para o Sul geográfico (Mattis, 2006)	5
Figura 2-2 – A primeira teoria: o modelo de Descartes para o magnetismo terrestre mostra as partes enroscadas através da Terra (círculo central) e dentro e em volta de outros corpos magnetizados (Mattis, 2006).	6
Figura 2-3 – Interação de Spin-Órbita dos momentos S e L (Buschow, et al., 2004).	15
Figura 2-4 – Arranjo ideal da estrutura cristalina do tipo espinélio cúbico. As esferas maiores representam os átomos de oxigênio, as pequenas esferas negras representam os íons tetraédricos, e as esferas cinza os íons octaédricos (Verwey, et al., 1947).	20
Figura 2-5 – Representação dos sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente, sítios A e sítios B (Verwey, et al., 1947).	21
Figura 2-6 – Ângulos entre os íons da estrutura espinélio. Os maiores círculos abertos representam átomos de oxigênio, enquanto que os menores círculos representam íons metálicos do sítio A , e os círculos cinza representam os íons do sítio B (Gorter, 1955).	23
Figura 3-1 – Espectrômetro Mössbauer (dispositivo circular ao centro) no braço mecânico da sonda Opportunity. A foto foi tirada no nono dia da missão espacial em solo marciano.	26
Figura 3-2 – Tabela periódica com elementos que apresentam efeito Mössbauer (Tranter, et al., 2000).	29
Figura 3-3 – (a) Níveis de energia para o núcleo de ^{57}Fe , resultando no desvio isomérico δ . (b) O espectro Mössbauer correspondente. (Tranter, et al., 2000).	33
Figura 3-4 – (a) O desdobramento do nível excitado de um núcleo de ^{57}Fe devido à interação de quadrupolo elétrico Δ . (b) O espectro Mössbauer correspondente. (Tranter, et al., 2000).	35
Figura 3-5 – Efeito da interação de momento de dipolo magnético sobre os níveis de energia do ^{57}Fe . (a) Diagrama de níveis de energia quando $H_{\text{efe}} \neq 0, \varphi_{\text{zz}} = 0$. (b) O espectro Mössbauer correspondente.	38
Figura 3-6 - Primeiros espectros realizados por C. V. Raman e K. S. Krishnan. A fotografia no canto superior esquerdo mostra a luz incidente de uma lâmpada de mercúrio após um filtro azul que corta todos os comprimentos de onda maiores que a linha do Índigo em 4358 \AA . A fotografia no canto superior direito mostra o mesmo espectro quando a luz incidente é espalhada por benzeno líquido. É possível observar as linhas modificadas devido ao Efeito Raman. As fotografias abaixo mostram o mesmo efeito utilizando diferentes filtros (Singh, 2002).	42
Figura 3-7 - Momento de dipolo elétrico induzido \mathbf{p} em uma molécula cuja nuvem eletrônica foi distorcida devido ao campo elétrico \mathbf{E} da radiação incidente. O espalhamento ocorre em todas as direções, mas apenas as direções 90° e 180° são mostradas.	47
Figura 3-8 - Espectros Raman Stokes e Anti-Stokes para um monocristal de silício (Melo, 2004). A diferença de intensidade entre os sinais Raman Stokes e Raman Anti-Stokes é de cerca de 10 vezes.	49
Figura 3-9 – Modelo idealizado dos espalhamentos Rayleigh, Raman Stokes e Raman Anti-Stokes. Os “níveis virtuais” mostrados na figura não são verdadeiros estados quânticos da molécula. Eles	

<i>representam apenas a vida média de curta duração da distorção da nuvem eletrônica molecular devido ao campo elétrico oscilante da luz.</i>	51
Figura 3-10 – Vetores de onda para o espalhamento Raman em cristais.	56
Figura 3-11 – Célula unitária de uma estrutura espinélio cúbica. As esferas grandes representam os átomos de oxigênio, as pequenas esferas negras representam os íons no sítio tetraédrico, e as esferas hachuradas representam os íons no sítio octaédrico (Verwey, et al., 1947).	59
Figura 3-12 – Modos normais de vibração da estrutura espinélio cúbica. a) Modos A_{1g} e E_g . b) Modos T_{2g} .	62
Figura 3-13 – Radiografia feita por Röntgen em 1895, mostrando a mão de sua esposa (Bleicher, et al., 2000).	65
Figura 4-1 – Diagrama esquemático do espectrômetro Raman Jobin Yvon T64000.	70
Figura 5-1 - Espectros de Raios-X das amostras de CoxFe(3 – x)O₄ com x variando entre 0,05 e 1,6. Os símbolos () indicam os picos que são característicos da fase hematita (α-Fe₂O₃).	74
Figura 5-2 – Diâmetro médio das amostras de CoxFe(3 – x)O₄ com x variando entre 0,05 e 1,6. A linha tracejada serve apenas de guia.	75
Figura 5-3 – Parâmetro de rede das amostras de CoxFe(3 – x)O₄ com x variando entre 0,05 e 1,6. A linha tracejada serve apenas de guia.	76
Figura 5-4 - Espectros Raman, obtidos em temperatura ambiente, das amostras de CoxFe(3 – x)O₄ com x variando entre 0,05 e 1,6 . O espectro Raman da hematita (α-Fe₂O₃) é mostrado na parte inferior da figura	79
Figura 5-5 - Posição do pico Raman em função da concentração de Cobalto substitucional. (a), (b), e (c) referem-se à ferrita de cobalto CoxFe(3 – x)O₄ enquanto (d), (e), e (f) à hematita (α-Fe₂O₃). As linhas tracejadas servem apenas de guia.	80
Figura 5-6 - Espectros Mössbauer das amostras de ferrita de cobalto CoxFe(3 – x)O₄ com x variando entre 0,05 e 1,6 . As medidas foram realizadas à temperatura de 77 K .	83
Figura 5-7 – Dados referentes à estruturas hiperfinas para as amostras de ferrita de cobalto CoxFe(3 – x)O₄ com x variando entre 0,05 e 1,6.	84
Figura 5-8 - Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra MgFe₂O₄ (Júnior, et al., 2008).	88
Figura 5-9 - Espectros de Raios-X das amostras de ferrita de MgxFe(3 – x)O₄ com x variando entre 0,5 e 1,5. Os símbolos () indicam os picos que são característicos da fase hematita (α-Fe₂O₃).	89
Figura 5-10 - Diâmetro médio das amostras de MgxFe(3 – x)O₄ com x variando entre 0,5 e 1,5. A linha tracejada serve apenas de guia.	90
Figura 5-11 - Parâmetro de rede das amostras de MgxFe(3 – x)O₄ com x variando entre 0,5 e 1,5. A linha tracejada serve apenas de guia.	91
Figura 5-12 - Espectros Mössbauer das amostras de ferrita de cobalto CoxFe(3 – x)O₄ com x variando entre 0,05 e 1,6. As medidas foram realizadas à temperatura de 77 K .	95
Figura 5-13 - Dados referentes aos parâmetros hiperfinos para as amostras de ferrita de MgxFe(3 – x)O₄ com x variando entre 0,5 e 1,5.	96
Figura 5-14 - Espectros Raman, obtidos em temperatura ambiente, das amostras de MgxFe(3 – x)O₄ para 0,5, 1,0 e 1,5.	100

-
- Figura 5-15** - Intensidade integrada versus a quantidade de magnésio substitucional x . O gráfico mostra o desdobramento do modo $A1g$. Os símbolos \bullet e \circ representam os modos do magnésio e ferro, respectivamente. _____ 101
- Figura 5-16** - Os valores calculados para $(xRamanA)$ a partir da equação (5-3 em função da quantidade de magnésio no sítio tetraédrico). _____ 104
- Figura 5-17** - Freqüências Raman $A1g(Mg)$ e $A1g(Fe)$ das amostras de ferrita de $MgxFe3 - xO4$ em função de x . _____ 106

Capítulo 1 - Introdução

Nos últimos anos, o desenvolvimento de materiais magnéticos nanoestruturados surgiu como um dos campos mais promissores da área de novos materiais, tanto do ponto de vista experimental quanto teórico. Dentre esses materiais, as nanopartículas magnéticas à base de óxidos de ferro têm sido largamente utilizadas como material base em uma grande variedade de aplicações tecnológicas e biotecnológicas, tais como computação quântica (E.O.Kamenetskii, et al., 2003) e sistemas de vetorização de fármacos (*drug delivery*) (Q. A. Pankhurst, et al., 2003). Qualquer uma destas aplicações requer que as nanopartículas possuam propriedades bem definidas. Por exemplo, para armazenamento de dados, as partículas devem ter alta estabilidade com a temperatura, uma vez que o estado do chaveamento magnético representa o bit de informação. Em relação a aplicações biomédicas, uma propriedade interessante seria a resposta das nanopartículas a um campo magnético externo. Se as nanopartículas respondem de forma ressonante ao campo, existe a transformação da energia magnética em energia térmica provocando um aquecimento local, na ordem de alguns graus Celsius, suficiente para destruir células tumorais.

Entretanto, em todas as aplicações, o método de preparação das nanopartículas representa ainda a etapa mais desafiadora. A determinação da distribuição de tamanho das nanopartículas, a forma, as características físico-químicas e as propriedades magnéticas são etapas cruciais que necessitam de cuidadosa investigação para que possíveis métodos de crescimento possam ser utilizados em determinadas aplicações tecnológicas. Atualmente, um dos métodos mais utilizados para a síntese de

nanopartículas magnéticas à base de óxidos é a co-precipitação química (Massart, 1981). Contudo, esse método apresenta algumas desvantagens. De acordo com o trabalho de Santos (Santos, 2008) é muito difícil obter um controle efetivo sob os mais variados parâmetros das nanopartículas, e em especial um controle sobre a estequiometria. Um método alternativo para a síntese desses materiais seria a reação de combustão que é um método extremamente rápido e permite um controle bastante preciso da estequiometria (Júnior, et al., 2007).

A magnetita, Fe_3O_4 , tem estrutura espinélio inversa na qual os íons de Fe^{2+} ocupam o sítio octaédrico (B) e os íons de Fe^{3+} ocupam tanto os sítios tetraédricos (A) quanto os octaédricos e podem ser descritos pela fórmula química $(Fe^{3+})_A(Fe^{2+}Fe^{3+})_BO_4$. Os íons de Fe^{2+} podem ser progressivamente substituídos por íons metálicos divalentes, denominados M^{2+} gerando soluções sólidas do tipo $Fe_3O_4-MFe_2O_4$ (M : metais de transição bivalentes, Co, Mg, Mn, Zn , e etc.) . Suas composições químicas são geralmente representadas por $M_xFe_{(3-x)}O_4$. As propriedades magnéticas dessas soluções são fortemente dependentes tanto do metal divalente quanto da quantidade de M^{2+} substitucional. Por exemplo, a ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) além de apresentar notável estabilidade química e dureza mecânica (Kim, et al., 2003) apresenta propriedades interessantes tais como: alto valor de coercividade, alta anisotropia magneto cristalina e um moderado valor de magnetização de saturação (Soler, et al., 2007). Por outro lado, a ferrita de magnésio ($MgFe_2O_4$) além de apresentar propriedades fotoelétricas (Haart, et al., 1985) é utilizada nas mais diversas aplicações, tais como: pigmentos marrons, sensores de umidade e de oxigênio (Shimizu, et al., 1985), (Shimizu, et al., 1990).

De encontro com essa proposta, o objetivo desse trabalho é a investigação da influência da estequiometria de amostras de $Co_xFe_{(3-x)}O_4$ ($0,05 \leq x \leq 1,6$) e $Mg_xFe_{(3-x)}O_4$ ($0,5 \leq x \leq 1,5$) nas propriedades magnéticas, ópticas e estruturais desses materiais. As técnicas experimentais envolvidas foram: difração de Raios-X, espectroscopia Mössbauer e espectroscopia Raman. A difração de Raios-X permite determinar o espaçamento dos planos em um retículo cristalino, que é uma característica inerente ao cristal, a simetria molecular, defeitos estruturais, entre outras propriedades. A espectroscopia Raman é uma técnica estruturada na análise do espalhamento da luz por moléculas ou cristais, pois ocorre uma variação no comprimento de onda entre a luz incidente e a luz espalhada. Essa mudança de comprimento de onda permite realizar uma investigação quanto às propriedades ópticas do material, assim como, verificar a composição química tanto de compostos orgânicos como em compostos inorgânicos. Por sua vez, a espectroscopia Mössbauer se utiliza de um fenômeno quântico baseado na absorção ressonante de radiação γ . Por meio dessa técnica observam-se propriedades tais como redistribuição de íons metálicos, fenômeno de superfície, assim como, caracteriza os materiais por meio da relação entre estruturas cristalinas e dos campos magnéticos internos.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: no capítulo 2 realiza-se uma breve revisão de alguns conceitos sobre Magnetismo que serão úteis ao longo desse trabalho; no capítulo 3 é feita uma abordagem das técnicas de caracterização (Raios-X, Raman e Mössbauer); no capítulo 4 são discriminados os procedimentos experimentais tanto da síntese, como da caracterização; os resultados e discussões são apresentados no capítulo 5; e finalmente, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões e perspectivas de trabalhos futuros.

Capítulo 2 - Introdução ao Magnetismo

O magnetismo é um assunto bastante complexo e extenso, e nesse capítulo pretende-se realizar apenas uma breve revisão de alguns conceitos que serão úteis ao longo desse trabalho. As principais referências desse capítulo são os dois livros de Mattis, (Mattis, 1981) e (Mattis, 2006), Blundell (Blundell, 2003), e Buschow (Buschow, et al., 2004). Uma ênfase maior será dada a materiais do tipo ferrimagnéticos, especialmente as ferritas do tipo espinélio cúbica que são os objetos de interesse dessa dissertação.

2.1 - Pequeno Histórico Sobre o Magnetismo

A palavra magnetismo está associada ao fenômeno pelo qual um ente tem o poder de atrair e influenciar outro ente. Provavelmente, os gregos foram os primeiros a refletir sobre as propriedades da magnetita natural (Fe_3O_4) devido a relatos datados de 800 a.C. Este mineral, que em temperatura ambiente pode atrair o ferro, era extraído na província da Magnésia, na atual Turquia.

A primeira aplicação tecnológica magnética é a bússola, o período e o lugar de seu surgimento são assuntos de disputa entre historiadores. De acordo com antigos tratados chineses, o ferro proveniente de um meteoro foi utilizado para forjar uma bússola primitiva entre 3000 e 2500 a.C. (figura 2-1). Relatos de outras fontes afirmam que a bússola foi introduzida na China por volta do século XIII, e os pioneiros de sua utilização foram os Árabes. Entretanto, todos concordam que a bússola era conhecida no

oeste da Europa no século XII, pois se atribui ao teólogo inglês Alexander Neckam (1157-1217) dois tratados sobre navegação (*De Naturis Rerum* e *De Utensilibus*) datados aproximadamente de 1180 onde existem referências sobre uma espécie de bússola primitiva.

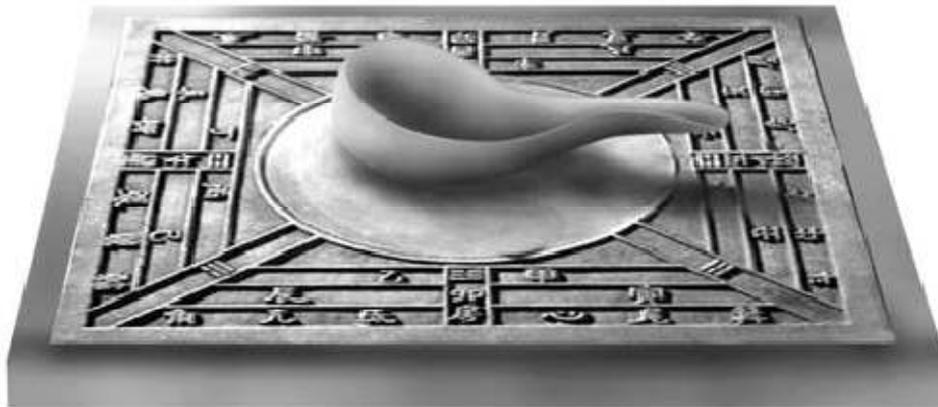


Figura 2-1 - Representação de uma bússola primitiva chinesa datando de 3000 a.C. Uma espécie de “colher” de magnetita sobre uma superfície polida de cobre que apontava para o Sul geográfico (Mattis, 2006)

Dos filósofos naturais que estudaram o magnetismo, o mais famoso é o inglês William Gilbert de Colchester (1544-1603), chamado de Pai do Magnetismo, em sua obra *De Magnet*, Gilbert registrou dezessete anos de trabalho experimental. Entretanto, a primeira teoria sobre o magnetismo é atribuída ao filósofo francês René Descartes (1596-1650) que eliminou a idéia de *eflúvia* ou *emanações* e passou a atribuir o magnetismo a *partes enroscadas* que penetram em canais existentes nos magnetos e na Terra, indo de um pólo ao outro (figura 2-2).

Em 1831, o genial físico inglês Michel Faraday (1791-1867) e o americano Joseph Henry (1797-1878) descobriram, de forma independente, que um campo magnético variável induzia uma corrente elétrica em um circuito. No ano de 1873, o

físico e matemático escocês James Clerk Maxwell (1831-1879) em seu livro *A Treatise On Electricity And Magnetism* formulou matematicamente as observações de Faraday e forneceu toda a base da eletrodinâmica atual com suas famosas equações. O físico irlandês George Johnstone Stoney (1826-1911) sugeriu em 1874 a existência de uma unidade fundamental de quantidade de eletricidade que denominou elétron. Em seguida, o físico francês Jean Baptiste Perrin (1870-1942) comprovou em 1895 que raios catódicos seriam corpúsculos de carga negativa. Dois anos após, o físico inglês Sir Joseph John Thomson¹ (1856-1940) determinou com grande precisão a razão entre carga e massa do elétron comprovando definitivamente sua existência.

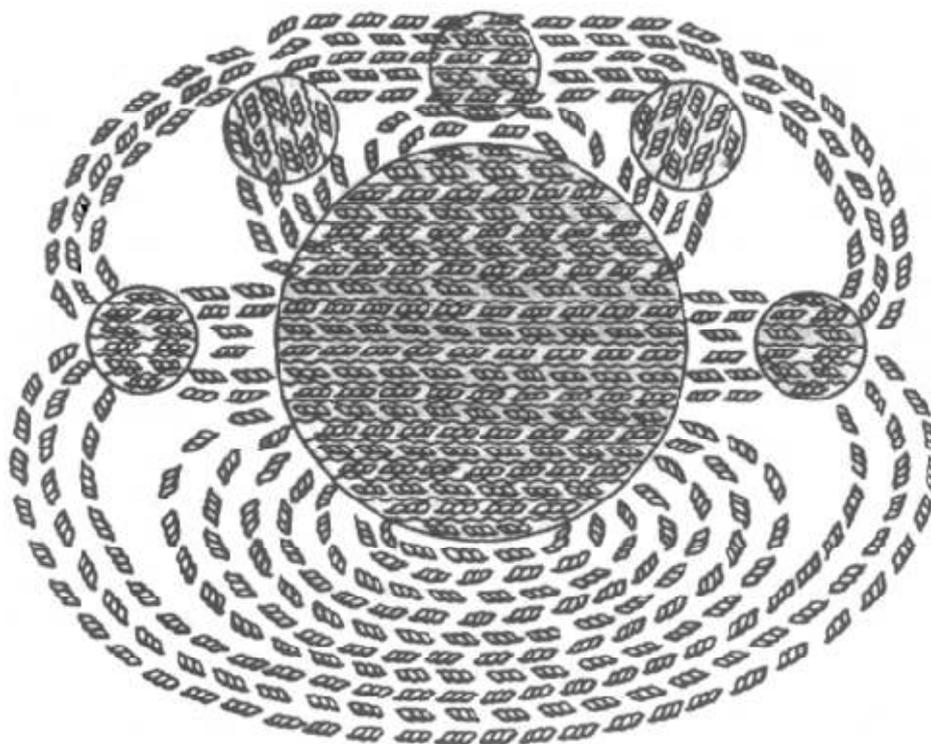


Figura 2-2 – A primeira teoria: o modelo de Descartes para o magnetismo terrestre mostra as partes enroscadas através da Terra (círculo central) e dentro e em volta de outros corpos magnetizados (Mattis, 2006).

¹ Existe uma controvérsia sobre o descobrimento do elétron por Thomson. A idéia de uma unidade atômica de carga foi provavelmente formulada pela primeira vez por Faraday em conexão com seus experimentos em eletrólise.

Em 1896, o físico holandês Pieter Zeeman (1865-1943) demonstrou que linhas espectrais de elementos químicos poderiam se desdobrar em multipletos na presença de fortes campos magnéticos. As inconsistências da física clássica começavam a se tornar evidentes. Com a termodinâmica já estabelecida, o físico francês Pierre Curie (1859-1906) iniciou o estudo das propriedades térmicas de materiais magnéticos e encontrou a magnetização M proporcional ao campo magnético aplicado H . Ele estudou χ , a constante de proporcionalidade conhecida como susceptibilidade magnética, encontrando para substâncias paramagnéticas:

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H} = \frac{C}{T} \quad (2-1)$$

A constante de Curie, C , assume diferentes valores para cada tipo de material. A famosa Lei de Curie foi deduzida décadas mais tarde pelo físico francês Paul Langevin (1872-1946) através de modelos estatísticos clássicos. Para substâncias diamagnéticas, a susceptibilidade é negativa e varia pouco com a temperatura. Para materiais ferromagnéticos, Curie demonstrou que a magnetização decresce rapidamente conforme a temperatura se aproxima de um valor crítico, a Temperatura de Curie (T_C), acima dessa temperatura, materiais ferromagnéticos comportam-se como substâncias paramagnéticas.

O século XX foi marcado pelo surgimento da mecânica quântica que juntamente com resultados da mecânica estatística possibilitaram um entendimento mais profundo do magnetismo. Entretanto, do ponto de vista clássico, duas importantes contribuições foram ainda realizadas. A primeira teoria moderna do magnetismo com o conceito postulado de campo molecular elaborada pelo físico francês Pierre Weiss (1865-1940) que deu origem a Lei de Curie-Weiss.

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - T_C} \quad (2-2)$$

E a segunda contribuição seria o teorema de van Leeuwen: “Em qualquer temperatura finita, e em qualquer intensidade de campo elétrico ou campo magnético aplicado, a magnetização total de um conjunto de elétrons em equilíbrio térmico é identicamente nula.”² Demonstrado primeiramente por Niels Henrik David Bohr (1885-1962) em sua tese de doutorado de 1911 e redescoberto oito anos depois pela física Hendreka J. Leeuwen³ (1887-1974) também em sua tese de doutorado. Esse teorema explicitava a necessidade de uma nova teoria da matéria para os fenômenos magnéticos.

Os trabalhos de Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947), Niels Bohr, e outros originaram uma nova teoria da matéria, a Teoria Quântica. Fornecendo as bases teóricas para que o físico austríaco Wolfgang Ernst Pauli (1900-1958) explicasse a origem dos momentos magnéticos atômicos, utilizando o modelo de Bohr para o átomo e estabelecendo a unidade fundamental de momento magnético, o magnéton de Bohr:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} = 0,927 \times 10^{-20} \text{ erg/G} = 9,274 \times 10^{-24} \text{ Am}^2 \quad (2-3)$$

O famoso experimento dos físicos alemães Otto Stern (1888-1969) e Walther Gerlach (1889-1979), realizado em 1922, permitiu a determinação do número quântico de momento angular e o momento magnético de átomos e moléculas.

Em seguida, veio a formulação da Mecânica Quântica por Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger (1887-1961), Werner Karl Heisenberg (1901-1976) e Paul Adrien Maurice Dirac (1902-1984) cujos trabalhos, sob supervisão de Bohr, deram origem à Interpretação de Copenhague. A partir desse ponto, o desenvolvimento teórico

² Uma demonstração do teorema pode ser encontrada em (Mattis, 1981) ou (Blundell, 2003).

³ Infelizmente, não foram encontradas outras referências bibliográficas a respeito de Hendreka J. van Leeuwen.

permitiu uma compreensão de fenômenos como ferromagnetismo, a origem do campo molecular de Weiss, e as interações de troca proposta por Dirac em 1929.

Em 1924, Pauli propôs um novo grau de liberdade quântico, para explicar inconsistências entre o espectro molecular observado e o desenvolvimento da teoria quântica, formulando o Princípio de Exclusão. A descoberta desse novo grau de liberdade coube a dois alunos do físico austríaco e naturalizado holandês Paul Ehrenfest (1880-1933). Os estudantes eram os holandeses George Eugene Uhlenbeck (1900-1988) e Samuel Abraham Goudsmit (1902-1978) que em 1925 comprovaram a existência desse novo grau de liberdade, o spin (Institute-Lorentz for Theoretical Physics).

Após a segunda Guerra Mundial, o desenvolvimento do magnetismo se expandiu rapidamente devido a importância estratégica e econômica adquirida que seria impossível resumir nessa introdução. As aplicações tecnológicas e industriais não pararam de se desenvolver nas últimas décadas de tal modo que hoje estamos circundados por todos os lados por fenômenos magnéticos e aplicações do magnetismo. Cabe ainda ressaltar que o prêmio Nobel de 2007 foi para pesquisadores da área. Albert Fert e Peter Grünberg foram laureados pela descoberta do efeito de magneto-resistência gigante. Sendo que o destaque importante seria que o primeiro autor do artigo de 1988 do grupo de Fert (Baibich, et al., 1988) é o físico brasileiro da UFRGS, o Prof. Mário Baibich, que observou o fenômeno pela primeira vez.

2.2 - A Origem dos Momentos Atômicos

O tratamento quântico dos átomos através da equação de Schrödinger resulta em informações sobre os níveis de energia, ou estados, que podem ser ocupados pelos elétrons. Esses estados são caracterizados por quatro números quânticos:

- O número quântico principal n , com valores $n = 1, 2, 3, \dots$, determina o tamanho da órbita eletrônica e define sua energia. Essa energia se refere a um único elétron ao redor do núcleo, como no caso do átomo de hidrogênio. No caso de mais de um elétron, a energia da órbita é modificada através da interação com os outros elétrons. Elétrons com órbitas $n = 1, 2, 3, \dots$, ocupam as camadas K, L, M, \dots , respectivamente.
- O número quântico l descreve o momento angular orbital do elétron. Para um dado valor de l , o momento angular de um elétron devido ao seu movimento orbital é igual a $\hbar\sqrt{l(l+1)}$. O número l pode assumir somente valores inteiros $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots, (n-1)$ dependendo da forma da órbita. Os elétrons com $l = 1, 2, 3, 4, \dots$, são denominados como elétrons s, p, d, f, g, \dots , respectivamente. Por exemplo, a camada M ($n = 3$) pode acomodar elétrons s, p e d .
- O número quântico magnético m_l descreve a projeção do momento angular orbital l em uma determinada direção, na maioria dos casos ao longo da direção do campo magnético aplicado. De maneira semelhante, o número quântico m_l só pode assumir valores inteiros. Para um dado valor de l , as possibilidades são: $m_l = l, l-1, \dots, 0, \dots, -l+1, -l$. Por exemplo, para um elétron d , os valores permitidos de momento angular

ao longo da direção do campo são $2\hbar, \hbar, 0, -\hbar$, e $-2\hbar$. Portanto, o plano da orbita eletrônica pode adotar somente algumas orientações possíveis, ou seja, o átomo é espacialmente quantizado.

- O número quântico de spin m_s descreve a componente s do momento angular intrínseco do elétron, ou spin, ao longo de uma direção particular, geralmente a direção do campo aplicado. Os valores permitidos de m_s são $\pm 1/2$, e os correspondentes valores das componentes de spin são $\pm \hbar/2$.

De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, não é possível que dois elétrons ocupem o mesmo estado quântico, ou seja, os estados de dois elétrons são caracterizados por conjuntos de números quânticos n, l, m_l , e m_s distintos. O número máximo de elétrons que podem ocupar uma determinada camada é dado por:

$$2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = 2n^2 \quad (2-4)$$

O movimento do elétron em torno do núcleo pode ser considerado simplesmente, como uma corrente de um elétron em um fio condutor circular que coincide exatamente com sua órbita eletrônica.

Os efeitos magnéticos correspondentes podem ser derivados considerando essa corrente equivalente. Um elétron com momento angular orbital $\hbar l$ possui um momento magnético⁴ associado:

$$\vec{\mu}_l = -\frac{|e|\hbar}{2m_e} \vec{l} = -\mu_B \vec{l} \quad (2-5)$$

⁴ O momento magnético é equivalente a um momento de dipolo, pois seu comportamento é análogo ao dipolo elétrico. Dessa forma, o dipolo magnético é um objeto que consiste de dois monopólos magnéticos separados por uma pequena distância.

Onde μ_B é o magnéton de Bohr. O valor absoluto do momento magnético é dado por:

$$|\vec{\mu}_l| = \mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (2-6)$$

E sua projeção ao longo da direção do campo aplicado, eixo z:

$$\mu_{lz} = -m_l \mu_B \quad (2-7)$$

A situação é diferente para o momento angular de spin. Nesse caso, o momento magnético associado é:

$$\vec{\mu}_s = -g_e \frac{|e|}{2m_e} \hbar \vec{s} = -g_e \mu_B \vec{s} \quad (2-8)$$

Onde $g_e = 2.002290716(10)$ é o fator de desdobramento espectroscópico (ou fator g para o elétron livre). A componente na direção do campo é:

$$\mu_{sz} = -g_e m_s \mu_B \quad (2-9)$$

A energia do momento magnético $\vec{\mu}$ em um campo magnético \vec{H} é dada pela Hamiltoniana:

$$\hat{H} = -\mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (2-10)$$

Onde \vec{B} é a densidade de fluxo⁵ ou a indução magnética e $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ TmA}^{-1}$ é a permeabilidade no vácuo (SI). O valor mínimo de energia E_0 , estado fundamental, ocorre quando $\vec{\mu}$ e \vec{H} são paralelos. Utilizando a equação (2-9) e $m_s = -1/2$, calcula-se a energia mínima para um elétron:

⁵ Por razões históricas, a convenção padrão determina que \vec{B} seja a **indução magnética** ou **densidade de fluxo magnético** e \vec{H} seja denominado como **intensidade de campo magnético**. Nessa dissertação, ambos os campos serão referidos simplesmente como **campo magnético**.

$$E_0 = -\mu_0\mu_{sz}H = +g_e m_s \mu_0 \mu_B H = -\frac{1}{2} g_e \mu_0 \mu_B H \quad (2-11)$$

Para um elétron com número quântico de spin $m_s = +1/2$, a energia é igual a $+1/2 g_e \mu_0 \mu_B H$. Correspondendo a um alinhamento antiparalelo do momento magnético de spin em relação ao campo aplicado.

Na ausência de um campo magnético, os dois estados caracterizados por $m_s = \pm 1/2$ são degenerados, isto é, possuem a mesma energia. A aplicação do campo magnético desdobra os níveis de energia em dois, sendo que esse campo magnético não é necessariamente externo. Podendo ser produzido pelo movimento orbital do elétron (Lei de Ampère). O campo, portanto, é proporcional ao momento angular l e, usando as equações (2-8) e (2-10), as energias são proporcionais a $\vec{s} \cdot \vec{l}$ (Sakurai, 1994). Nesse caso, a degenerescência é desdobrada pela interação spin-órbita. Quando se descreve a origem atômica do magnetismo, deve-se considerar o movimento orbital e o spin dos elétrons e as interações entre eles. O momento angular total orbital de todos os elétrons de um átomo é definido como:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad (2-12)$$

Deve-se lembrar que o somatório sobre camadas fechadas é zero, ou seja, camadas cujos elétrons estejam emparelhados não contribuem para o momento angular total orbital. As contribuições são provenientes de camadas incompletas. O mesmo argumento se aplica ao momento angular total de spin, definido como:

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (2-13)$$

Os vetores resultantes \vec{S} e \vec{L} são fracamente acoplados através da interação spin-órbita para formar o momento angular total \vec{J} :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2-14)$$

Os valores possíveis são $J = (L - S), (L - S + 1), \dots, (L + S - 1), (L + S)$. Tal grupo de níveis é chamado de multiplete. O nível de mais baixa energia é chamado de multiplete do estado fundamental. O desdobramento em diferentes níveis de multiplete ocorre devido à interação spin-órbita com energia de interação $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ (λ é a constante de acoplamento de spin-órbita). Devido a essa interação, os vetores \vec{S} e \vec{L} exercem um torque mútuo fazendo com que ambos precessem em torno do vetor constante \vec{J} . Isso faz com que os momentos de dipolo $\vec{\mu}_S = -g_e \mu_B \vec{S}$ e $\vec{\mu}_L = -\mu_B \vec{L}$, correspondendo respectivamente, aos momentos magnéticos de spin e orbital, também precessem em torno de \vec{J} . É importante salientar que o momento de dipolo total $\vec{\mu}_{tot} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S$ não é colinear à \vec{J} , mas forma um ângulo θ e também precessa em torno de \vec{J} . A frequência de precessão geralmente é muito alta de tal forma que apenas a componente de $\vec{\mu}_{tot}$ ao longo de \vec{J} é observada, enquanto que a média das outras componentes se anula. As propriedades magnéticas são, portanto, determinadas por:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{tot} \cos \theta = -g_J \mu_B \vec{J} \quad (2-15)$$

Onde g_J é o fator de Landé dado por (Blundell, 2003):

$$g_J = 1 + \frac{J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)}{2J(J + 1)} \quad (2-16)$$

Para sabermos o valor de \vec{J} de um átomo no estado fundamental, aplicamos as regras de Hund (Oliveira, et al., 2005):

1. O spin total do átomo deve ser maximizado e consistente com o princípio de exclusão de Pauli;
2. O momento angular total deve ser maximizado e consistente com a primeira regra;

3. Se a camada eletrônica estiver mais da metade cheia, $J = L + S$, caso contrário, $J = |L - S|$.

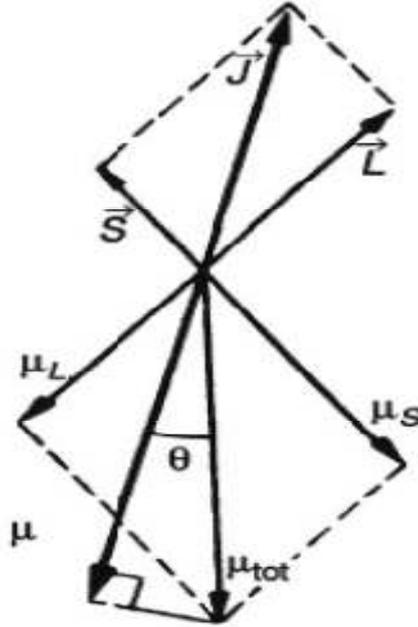


Figura 2-3 – Interação de Spin-Órbita dos momentos \vec{S} e \vec{L} (Buschow, et al., 2004).

2.3 - Interação de Troca (Exchange)

Até o momento, discutimos íons magnéticos que estejam livres no espaço. Em materiais, como os metais ou óxidos, os átomos magnéticos ou íons estão muito próximos. Como no caso de materiais ferromagnéticos, cujos momentos magnéticos de spin podem estar todos paralelos gerando uma magnetização espontânea efetiva, mesmo sem um campo externo. Dessa forma, a primeira interação que deve ser levada em consideração seria a interação magnética dipolar. Dois dipolos magnéticos $\vec{\mu}_1$ e $\vec{\mu}_2$ separados por uma distância \vec{r} possuem uma energia igual a:

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \right] \quad (2-17)$$

Que depende tanto da separação quanto do grau de alinhamento entre os dipolos magnéticos. Pode-se estimar a ordem de magnitude dessa energia para dois momentos magnéticos de valor $\mu \approx \mu_B$ e separados por uma distância $r \approx 1\text{\AA}$. A energia é igual a $\mu^2/4\pi r^3 \sim 10^{-23}J$ que é equivalente à energia térmica de $1K$. Como muitos materiais se mantêm ordenados magneticamente a temperaturas bastante elevadas (alguns em torno de $1000K$) pode-se desprezar a interação magnética dipolar.

O fenômeno dominante para o ordenamento magnético de longo alcance são as interações de troca, ou *exchange*, entre os momentos magnéticos de spin de átomos ou íons próximos. A origem dessa interação pode ser explicada através de um modelo simples de dois elétrons que possuem coordenadas espaciais \vec{r}_1 e \vec{r}_2 , respectivamente. De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, dois elétrons são proibidos de possuir o mesmo conjunto de números quânticos (orbitais e de spin). Matematicamente, esse princípio é satisfeito exigindo-se que a função de onda total do elétron seja anti-simétrica. A função de onda total é formada pelo produto da parte espacial, $\psi(\vec{r})$, pela parte de spin, dessa forma, se $\psi(\vec{r})$ for simétrica, ou seja, não trocar de sinal mediante uma inversão das coordenadas dos elétrons, a função de spin deve ser anti-simétrica, e vice-versa. Para as funções de spin podem-se construir três funções simétricas (χ_T) e uma anti-simétrica (χ_S). Portanto, as funções de onda para o estado tripleto de spin e singleto de spin são:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) + \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)]\chi_S \quad (2-18)$$

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) - \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)]\chi_T \quad (2-19)$$

Onde ambas as partes, espacial e de spin, estão incluídas e os sub-índices a e b representam dois estados orbitais distintos. As energias dos dois estados possíveis são:

$$E_S = \int \Psi_S^* \hat{H} \Psi_S d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2-20)$$

$$E_T = \int \Psi_T^* \hat{H} \Psi_T d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2-21)$$

Sendo que χ_S e χ_T são estados normalizados de spin. A diferença de energia entre os dois estados:

$$E_S - E_T = 2 \int \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) \hat{H} \psi_a(\vec{r}_2) \psi_b(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2-22)$$

Como a Hamiltoniana de interação pode ser escrita como: $\hat{H} = A\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$, o sistema possui dois níveis de energia. Para o estado singleto: $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = -3/4$, enquanto que para o estado tripleto: $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 = 1/4$. Dessa forma, a Hamiltoniana “efetiva” pode ser escrita como:

$$\hat{H} = \frac{1}{4}(E_S + 3E_T) - (E_S - E_T)\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (2-23)$$

Isso é a soma de uma constante e um termo que depende do spin. Define-se a constante de troca (ou integral de troca), J , como:

$$J = \frac{E_S - E_T}{2} = \int \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) \hat{H} \psi_a(\vec{r}_2) \psi_b(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2-24)$$

E novamente, o termo que depende explicitamente do spin na Hamiltoniana efetiva pode ser escrita como:

$$\hat{H}^{spin} = -2J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (2-25)$$

Se $J > 0$, $E_S > E_T$ e o estado tripleto é favorável. Se $J < 0$, $E_S < E_T$ e o estado singleto é favorável. A teoria de Heitler-London (Ziman, 1979), para a molécula de hidrogênio, mostra que esta interação pode ser interpretada como a repulsão

Coulombiana, quando se faz a combinação linear dos orbitais atômicos localizadas nos átomos vizinhos, na região de sobreposição das funções de onda levando-se em conta o princípio de Pauli. Dependendo da paridade da parte espacial da função de onda, duas configurações dos spins (singleto ou tripleto) podem minimizar a energia. Caso o estado de energia mais baixo seja o singleto temos uma interação do tipo Antiferromagnética ($J < 0$). Se o tripleto tem energia mais baixa temos interação Ferromagnética ($J > 0$). O desdobramento dos níveis de energia singleto-tripletto pode ser convenientemente representado pela famosa Hamiltoniana de Heisenberg:

$$\mathcal{H}_{exch} = - \sum_{i < j} 2J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2-26)$$

Onde o somatório ocorre sobre todos os pares de spin na rede cristalina. Na maioria dos casos, é suficiente considerar a interação de spins entre átomos vizinhos. Se existem Z átomos magnéticos próximos ao átomo em consideração e sendo $\langle \vec{S} \rangle$ a média de spins dos átomos vizinhos, temos que:

$$\mathcal{H}_{exch} = -2ZJ_{nn} \vec{S} \cdot \langle \vec{S} \rangle \quad (2-27)$$

Quando o acoplamento magnético de dois íons magnéticos não adjacentes ocorre através de um íon não magnético, temos o que é denominado de interação de supertroca, ou *superexchange*. O modelo teórico mais aceito foi desenvolvido pelo físico americano Philip Warren Anderson (1923) (Anderson, 1950) que considerou estados excitados em que um elétron no orbital p do ânion, por exemplo, oxigênio, é transferido para um íon vizinho, como Fe^{2+} ou Fe^{3+} , numa estrutura cristalina. Esse fenômeno é responsável por uma forte interação antiferromagnética entre os íons positivos, que se encontram muito distantes para possuir uma interação de troca direta.

2.3.1 - Comportamentos Magnéticos

A maioria dos materiais exibe magnetismo reduzido, e somente quando estão na presença de um campo magnético externo é que podemos classificá-los quanto aos tipos de interação e alinhamento entre os seus momentos magnéticos. Os materiais diamagnéticos, paramagnéticos e antiferromagnéticos não possuem magnetização espontânea resultante ou efetiva, ao contrário dos ferromagnéticos e ferrimagnéticos que possuem magnetização espontânea abaixo da Temperatura de Curie. A classificação do comportamento magnético ocorre de acordo com a origem microscópica da magnetização e de interações internas. Como o objetivo desse trabalho envolve especificamente o estudo de materiais ferrimagnéticos, (ferritas magnéticas), faremos a seguir uma descrição mais detalhada desse tipo de comportamento magnético que é devido principalmente ao seu arranjo cristalino (espinélio).

2.1 - Materiais Ferrimagnéticos com Estrutura Espinélio

Materiais ferrimagnéticos formam um grupo muito grande e importante dentre os materiais magnéticos. O termo ferrimagnetismo é utilizado para designar qualquer composto constituído por íons distintos, cuja orientação dos seus momentos magnéticos se alinha antiparalelamente uns com os outros, mas com magnetização resultante não nula. A magnetização espontânea dos materiais ferrimagnéticos é resultado da soma das magnetizações de duas sub-redes cristalinas opostas, ou sítios cristalinos, cada qual ferromagneticamente ordenada.

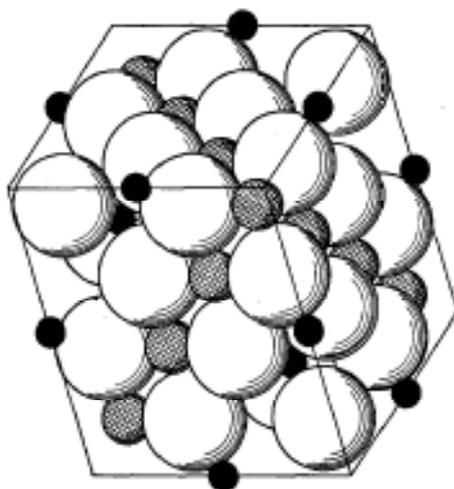


Figura 2-4 – Arranjo ideal da estrutura cristalina do tipo espinélio cúbico. As esferas maiores representam os átomos de oxigênio, as pequenas esferas negras representam os íons tetraédricos, e as esferas cinza os íons octaédricos (Verwey, et al., 1947).

As substâncias ferrimagnéticas mais importantes são certos óxidos duplos de ferro e outro metal, chamados de ferritas. E dentre as ferritas, o subgrupo das ferritas espinélio é de grande interesse tecnológico em razão das suas propriedades ópticas, magnéticas e elétricas. A denominação espinélio é uma referência ao mineral espinélio $Mg_2Al_2O_4$. (figura 2-4). A variação na distribuição de cátions influencia diretamente as propriedades estruturais e magnéticas das ferritas, como será demonstrado posteriormente.

Em um grande número de estruturas de óxidos, os íons de oxigênio são maiores que os íons metálicos. Portanto, a estrutura espinélio, por exemplo, a do $MgAl_2O_4$ pode ser considerada uma rede cúbica de face centrada de íons de O^{2-} enquanto que os íons de Mg^{2+} e Al^{3+} ocupam certos interstícios. Cada célula unitária possui $8[MgAl_2O_4]$ e, portanto, 32 íons de O^{2-} . Essa estrutura cúbica possui 64 interstícios que são rodeados

por 4 íons de O^{2-} (sítio tetraédrico) e 32 interstícios rodeados por 6 íons de O^{2-} (sítio octaédrico).

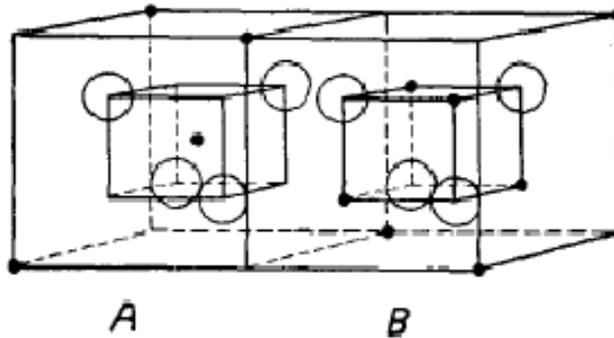


Figura 2-5 – Representação dos sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente, sítios A e sítios B (Verwey, et al., 1947).

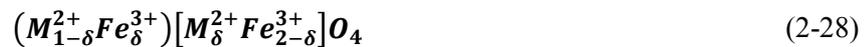
Na estrutura espinélio, 8 sítios tetraédricos e 16 sítios octaédricos são ocupados. A célula unitária ideal é mostrada na figura 2-4. É conveniente subdividir a célula unitária em 8 partes para que a estrutura possa ser descrita como uma compilação de dois diferentes cubos, sítio A e sítio B, respectivamente os sítios tetraédricos e octaédricos (ver figura 2-5). A diferenciação entre sítios A e B é importante já que podemos levar em consideração os seguintes fatos:

- Alguns íons metálicos preferencialmente ocupam os sítios tetraédricos, outros os sítios octaédricos;
- Os íons magnéticos nos sítios A e B possuem a forte tendência de possuir uma orientação de spin antiparalela.

A figura 2-6 traz a representação das mais importantes configurações dos íons dos sítios A e B em relação aos íons de oxigênio. Da figura, é possível inferir que as

situações (a), (b), e (d) mostram que o ângulo $M-O-M$ (M : íon metálico) é favorável à interação de supertroca, mas em (b) e (d) as distâncias entre oxigênio e íon metálico não são simétricas, e como a interação de troca depende da sobreposição das densidades eletrônicas dos átomos adjacentes, essa assimetria é desfavorável. Em (c), ambas as distâncias são favoráveis, mas o ângulo é desfavorável, enquanto que em (e) tanto a distância quanto o ângulo são desfavoráveis. Portanto, a interação AB será mais forte que as interações BB e AA provocando uma orientação antiparalela dos spins.

Como as propriedades magnéticas dos espinélios ferrimagnéticos estão intimamente ligadas entre as interações dos íons nos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B), a distribuição dos cátions nesses sítios é de grande importância. A composição química da estrutura espinélio é representada por:



Onde os parênteses representam o sítio A e os colchetes representam o sítio B, M é um cátion divalente ($M = Mn, Zn, Cu, Co, Ni, Fe$) e indica o grau de inversão. Sendo que, para ($\delta = 1$) têm-se uma estrutura espinélio inversa, ($\delta = 0$) uma estrutura normal, e para ($0 < \delta < 1$) uma estrutura mista. Salienta-se que o grau de inversão é devido à alta eletronegatividade do oxigênio em relação aos íons metálicos da estrutura, visto que este favorece ligações de caráter iônico forte com os cátions divalentes e trivalentes.

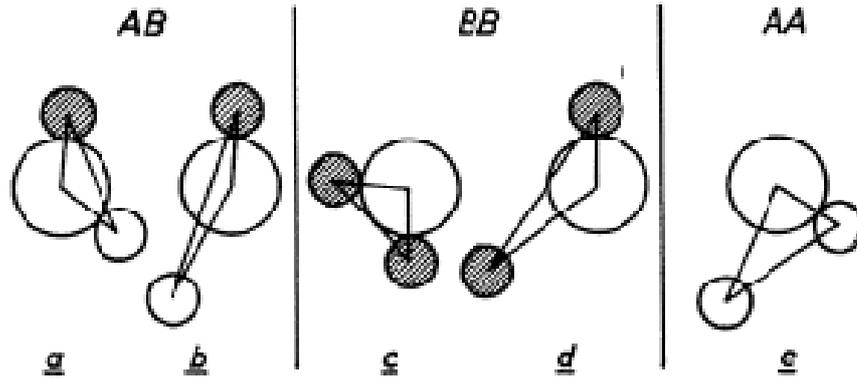
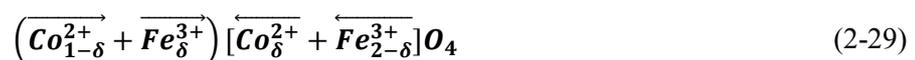


Figura 2-6 – Ângulos entre os íons da estrutura espinélio. Os maiores círculos abertos representam átomos de oxigênio, enquanto que os menores círculos representam íons metálicos do sítio A, e os círculos cinza representam os íons do sítio B (Gorter, 1955).

2.1.1 - Estrutura Magnética da Ferrita de Cobalto

A ferrita de cobalto é freqüentemente identificada por ter spins ferrimagnéticos ao longo da direção [100] da célula cúbica, dependendo do método de síntese. É conhecida dentre as ferritas, com estrutura espinélio cúbica, como a única a ser classificada como material duro magneticamente (Yu, et al., 2002). Geralmente, relata-se na literatura que a ferrita de cobalto *bulk* faz parte do grupo molecular das ferritas com estrutura cristalina espinélio inversa. Contudo, é verificado que na forma de nanopartículas, os íons de Co^{2+} e Fe^{3+} não têm preferência pelos sítios tetraédricos ou octaédricos, apresentando estrutura cristalina predominantemente mista (Santos, 2008). Nesse caso a fórmula química pode ser representada por:



Como os momentos magnéticos calculados dos íons de Co^{2+} e Fe^{3+} são respectivamente $3,8\mu_B$ e $5\mu_B$ o momento magnético por célula unitária dependerá do grau de inversão (δ).

2.1.2 - Estrutura Magnética da Ferrita de Magnésio

Se a ferrita de magnésio $MgFe_2O_4$ possuísse uma estrutura espinélio inversa, os Fe^{3+} seriam igualmente divididos entre os sítios tetraédricos e octaédricos, e os Mg^{2+} ocupariam os sítios octaédricos restantes. O momento magnético do íon de Mg^{2+} é nulo, uma vez que todos os seus elétrons estão emparelhados, portanto a ferrita de magnésio inversa não deveria ser um material ferrimagnético. Entretanto, através de experimentos de difração de nêutrons (Corliss, et al., 1953), sabe-se que existe uma distribuição desigual de íons de Fe^{3+} entre os sítios A e B. O momento magnético observado é, portanto, devido a essa diferença de ocupação.

Capítulo 3 - Técnicas Experimentais

Nesse capítulo é apresentado um breve resumo sobre a teoria de cada técnica experimental utilizada ao longo desse trabalho. Por se tratar de um resumo, as principais referências são apontadas em cada seção.

3.1 - Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer, que faz uso de energias emitidas em transições entre estados nucleares, é uma técnica experimental de grande precisão e comumente utilizada nos mais diversos campos da ciência. Desde a exploração do solo marciano (NASA) até o estudo de tecidos biológicos (Johnson, 1971). Nesta seção apresentaremos os aspectos fundamentais do efeito Mössbauer. As referências principais são os livros de Dickson et al. (Dickson, et al., 1986), Chen et al. (Chen, et al., 2007), e as notas de aula de Rechenberg (Rechenberg, 1995).

3.1.1 - O Efeito Mössbauer

Na mecânica quântica, o núcleo pode ser tratado de maneira similar ao átomo. Apesar das forças nucleares serem completamente diferentes das forças de ligação Coulombianas do átomo, ambos os sistemas são constituídos de partículas de caráter quântico. Em especial, assim como o átomo, o núcleo também possui níveis de energia

quantizados. Embora na maior parte do tempo esteja no estado fundamental, o núcleo pode realizar transições entre estados de energia através da absorção ou emissão de fótons e devido às altas escalas de energia envolvidas, na ordem de MeV, os fótons gama são os responsáveis pelas transições nucleares.

Em um processo de emissão, a conservação de momento exige que o núcleo ganhe momento linear de módulo igual e sentido oposto ao do fóton γ emitido. Dessa forma, a única fonte de energia cinética possível para o núcleo é a energia disponível para a transição. Como resultado, a energia do fóton gama emitido é menor que a energia de transição. Por outro lado, para que haja absorção, a energia do fóton γ deve ser maior que a energia de transição já que algum percentual invariavelmente será perdido devido ao recuo do núcleo absorvedor. Portanto, existe um déficit de energia do fóton igual a duas vezes a energia de recuo do núcleo; e o fenômeno que parecia trivial agora se tornou impossível.

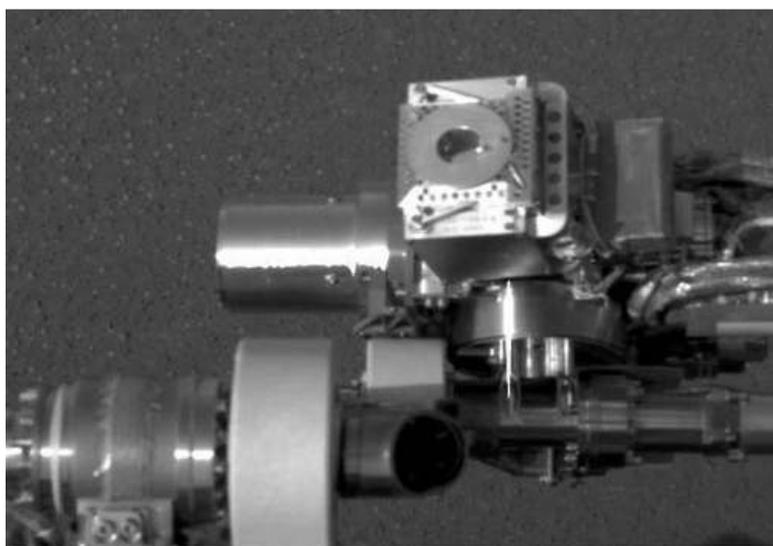


Figura 3-1 – Espectrômetro Mössbauer (dispositivo circular ao centro) no braço mecânico da sonda Opportunity. A foto foi tirada no nono dia da missão espacial em solo marciano.

O efeito Mössbauer consiste justamente na possibilidade de ocorrer emissão (ou absorção) de fótons γ sem recuo, isto é, com a energia exatamente igual à energia de transição nuclear E_0 , quando o núcleo está incorporado a uma matriz sólida. Essa última condição é essencial: a emissão sem recuo não ocorre em líquidos ou em gases. A explicação mais elementar consiste em afirmar que o momento de recuo (que existe necessariamente) é absorvido pelo sólido como um todo, cuja massa pode ser considerada infinita em relação ao núcleo, resultando em uma energia de recuo desprezível. Dessa maneira, a espectroscopia Mössbauer refere-se ao fenômeno de espalhamento e absorção ressonante de radiação gama pelo núcleo atômico em estruturas cristalinas, descoberto em 1958, pelo físico alemão Rudolf Ludwig Mössbauer⁶ (1929).

Basicamente, o efeito Mössbauer está relacionado com a probabilidade de que o estado do sistema em estudo permaneça inalterado quando fótons γ são absorvidos ou emitidos. O espectro $J(E)$ de fótons γ de uma fonte Mössbauer pode ser representado pela soma de uma linha $J_R(E)$ devido a efeitos de recuo, conservação de momento linear, e alargada por efeito Doppler. E uma linha $J_M(E)$ centrada no valor de energia de transição, cuja largura de linha a meia altura (FWHM – *full width at half maximum*) seja um valor próximo a largura de linha natural, Γ_{nat} . As seguintes condições de normalização podem ser utilizadas:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} J_R(E) dE = 1 - f \quad (3-1)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} J_M(E) dE = f \quad (3-2)$$

⁶ Mössbauer foi laureado em Física no ano de 1961 e o fenômeno de absorção ressonante de raios γ foi batizado com o seu nome.

A fração $(1 - f)$ das desintegrações ocorre com a energia sendo transferida para a rede, e a fração f ocorre sem recuo. A dependência de $J_R(E)$ não possui nenhum interesse particular, mas nota-se que o centro dessa distribuição é deslocado por uma quantidade E_R em relação à energia de transição da fonte. A energia de recuo dada ao núcleo absorvedor de massa M vale $E_R = E_0^2/2Mc^2$ (onde c é a velocidade da luz). A distribuição de energia $J_M(E)$ dos fótons γ do efeito Mössbauer pode ser considerada como uma distribuição Lorentziana $L(E)$ de largura a meia altura igual a $\Gamma = \Gamma_{nat}$. Devido às condições de normalização, $J_M(E)$ pode ser escrita como:

$$J_M(E) = \frac{f\Gamma_{nat}}{2} \frac{1}{(E - E_S) + \left(\frac{\Gamma_{nat}}{2}\right)^2} = \frac{2f}{\pi\Gamma_{nat}} L(E) \quad (3-3)$$

Existem dois tipos de experimento de espectroscopia Mössbauer baseados em técnicas de espalhamento e transmissão. Em experimentos de transmissão, o espalhamento ressonante dá origem a uma leve atenuação da intensidade de radiação registrada pelo detector, esse fato também é denominado absorção ressonante. A seção de choque da absorção ressonante é a seção de choque total do espalhamento ressonante; a probabilidade de detectar radiação espalhada no modo de transmissão pode ser desprezada com o arranjo geométrico adequado. Experimentos de espalhamento Mössbauer envolvem tanto a detecção de fótons γ espalhados quanto à detecção de outros tipos de radiação, Raios-X principalmente (Chen, et al., 2007).

A probabilidade de emissão f , e a probabilidade de absorção f' de fótons γ sem energia de recuo, e a dependência térmica de f e f' são determinados por fatores como: energia dos fótons γ , a massa dos núcleos, vibrações de rede e outras propriedades da amostra. Essa é a razão pela qual o efeito Mössbauer não é observado em todos os elementos (ver figura3-2).

number of observed Mössbauer transitions

number of isotopes in which Mössbauer effect has been observed

1																	18	
H													B	C	N	O	F	Ne
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe ²	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn ²	Sb	Te	I ²	Xe ²	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc ¹	Ru ²	Rh	Pd	Ag	Cd	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Cs	Ba	La	Hf ⁴	Ta ²	W ⁷	Re ¹	Os ⁸	Ir ⁴	Pt ²	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd ²	Pm	Sm ⁶	Eu ⁴	Gd ⁹	Tb	Dy ⁶	Ho	Er ⁶	Tm	Yb ⁶	Lu		
			Th	Pa	U ³	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw		

Figura 3-2 – Tabela periódica com elementos que apresentam efeito Mössbauer (Tranter, et al.,

2000).

3.1.2 - A Probabilidade do Efeito Mössbauer

Para obter informações sobre ligações químicas de átomos em sólidos através de dados experimentais, uma relação teórica específica é necessária para associar os valores experimentais f ou f' com o espectro de fônons e as constantes de força do cristal. Infelizmente, essa relação teórica pode não ser facilmente encontrada e realizam-se uma série de aproximações e simplificações. Apenas para um cristal cúbico onde as forças interatômicas podem ser consideradas harmônicas existe uma relação simples para a probabilidade de emissão ressonante de um fóton γ , com vetor de onda \vec{k} , quando o núcleo sofre uma transição de um estado excitado para um estado fundamental:

$$f = e^{-k^2 \langle x^2 \rangle} \quad (3-4)$$

Onde $\langle x^2 \rangle$ é a amplitude quadrática média de oscilação do núcleo em uma temperatura T . De acordo com o modelo de Debye, os modos de vibração da rede têm uma frequência máxima ν_m e uma correspondente temperatura $T_m = h\nu_m/k$. Usando a função de distribuição de Bose-Einstein pode-se calcular o valor de $\langle x^2 \rangle$ e obter f através das equações onde Θ é a temperatura de Debye e k_B , a constante de Boltzmann:

$$f = e^{\left(-\frac{3E_R}{2k_B\Theta}\right)} \quad \text{para } T \ll \Theta \quad (3-5)$$

$$f = e^{\left(-\frac{6E_RT}{k_B\Theta^2}\right)} \quad \text{para } T > \Theta \quad (3-6)$$

3.1.3 - Interações Hiperfinas e Posições de Linha

A energia de um núcleo, e de modo semelhante para qualquer sistema de cargas e correntes, devido à interação com um campo eletromagnético externo sofre uma variação E' . Através da eletrodinâmica clássica, essa energia pode ser descrita pela expansão multipolar:

$$E' = q\varphi_0 - \vec{p} \cdot \vec{E}_0 - \vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 - \frac{1}{6} \sum_{i,k=1}^3 Q_{ik} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_k} \right)_0 - \dots \quad (3-7)$$

Onde \vec{E} e \vec{B} são os campos elétrico e magnético, respectivamente, φ é o potencial eletrostático, $q = eZ$ é a carga nuclear, \vec{p} , $\vec{\mu}$ são os vetores de momento de dipolo elétrico e magnético, Q_{ik} é o tensor de momento de quadrupolo elétrico. O índice subscrito zero refere-se ao centro do núcleo. Momentos de ordem maior podem ser desprezados. Como o núcleo não possui momento de dipolo elétrico, o segundo termo da equação (3-7) é nulo e a energia de núcleo em um campo eletromagnético externo é

determinada pelo produto dos fatores nuclear $(q, \vec{\mu}, Q_{ik})$ e eletrônico $(\varphi_0, \vec{B}_0, (\partial^2\varphi/\partial x_i\partial x_k))$.

3.1.3.1 - Desvio Isomérico

Como visto através da equação (3-7), a Hamiltoniana H , que descreve a interação do núcleo com os campos efetivos, pode ser representado pela soma de duas Hamiltonianas, uma para interações do núcleo com o campo elétrico (H_Q) e outra para interações com o campo magnético (H_M):

$$H = H_Q + H_M \quad (3-8)$$

A Hamiltoniana da interação eletrostática é dada por:

$$H_Q = e \sum_{n=1}^Z \varphi(\vec{r}_n) \quad (3-9)$$

Onde \vec{r}_n é o vetor radial do n-ésimo próton, $\varphi(\vec{r}_n)$ é o potencial elétrico nas vizinhanças do n-ésimo próton, e o somatório sobre todos os Z prótons. O sistema de coordenada é escolhido de tal forma que a origem coincida com o centro do núcleo e os eixos $x^i (i = 1, 2, 3; x^1 \equiv x; x^2 \equiv y, x^3 \equiv z)$ sejam paralelos aos eixos principais do tensor de gradiente de campo elétrico (GCE) que é sentido pelo núcleo. O potencial elétrico no centro do núcleo devido ao n-ésimo próton é dado por $\varphi_n(0)$ e a magnitude do vetor radial é dada por $r_n = \sum_{i=1}^3 (x_n^i)^2$.

Usando o fato de que o potencial eletrostático φ satisfaz a equação de Poisson $\nabla^2\varphi = -4\pi\rho_e$, onde $\rho_e = -e|\psi(0)|^2$ é a densidade eletrônica de carga no núcleo ($r = 0$). E introduzindo o tensor de momento quadrupolar nuclear e o tensor de

gradiente de campo elétrico, φ_{ik} , podemos reescrever a interação do núcleo com o campo elétrico como a soma de duas interações:

$$H_Q = H_\delta + H'_Q = -\frac{2\pi}{3}e^2 \sum_{n=1}^Z r_n^2 |\psi(\mathbf{0})|^2 + \frac{e}{6} \sum_{i,k=1}^3 \varphi_{ik} Q \quad (3-10)$$

O núcleo foi considerado como uma esfera com amplitude quadrática de raio $\langle r^2 \rangle = \sum_{n=1}^Z \langle r_n^2 \rangle / Z$ para o estado fundamental (g) e excitado (e). De maneira geral, $\langle r_g^2 \rangle \neq \langle r_e^2 \rangle$ e a carga nuclear é uniformemente distribuída dentro da esfera. O campo elétrico externo agindo sobre esse núcleo esférico não desdobra seus níveis de energia, mas os desloca de acordo com:

$$\delta E_{g,e} = \frac{2\pi}{3} e^2 Z r_{g,e}^2 |\psi(\mathbf{0})|^2 \quad (3-11)$$

O deslocamento devido a interações Coulombianas é da ordem de 10^{-12} da energia de transição. O valor do deslocamento depende do estado químico (valência, tipo de ligação e etc.) do átomo. Isso é caracterizado por $|\psi(\mathbf{0})|_{as}^2$ que é a densidade eletrônica no núcleo do absorvedor (a) ou da fonte (s). No espectro Mössbauer, essa parte da interação eletrônica se manifesta através do desvio isomérico (ou químico) entre a linha de emissão da fonte e a linha de absorção da amostra. A energia de transição da fonte E_s é diferente da energia E_a da amostra, e ambas diferentes da energia de transição E_0 para $\langle r^2 \rangle = 0$. Deve-se lembrar que em um experimento Mössbauer não é a energia absoluta do fóton γ que é determinada, mas o deslocamento dos níveis de energia nuclear. A varredura da energia é realizada através do efeito Doppler. Portanto, os parâmetros de energia (Γ, δ) são expressos em unidades de velocidade, v . Para uma fonte e um absorvedor podemos escrever (ver figura 3-3):

$$\delta = \frac{2\pi}{3} Z e^2 (\langle r_e^2 \rangle - \langle r_g^2 \rangle) (|\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_s^2) \quad (3-12)$$

A densidade de carga no núcleo é determinada principalmente pelos elétrons s e apenas parcialmente pelos elétrons p . O efeito principal dos elétrons p e elétrons d e de qualquer outra camada eletrônica fechada que não contribui diretamente com a densidade eletrônica $|\psi(0)|_{as}^2$ é blindar os elétrons s . A determinação do fator de escala $(\langle r_e^2 \rangle - \langle r_g^2 \rangle)$ na equação (3-12) recebe o nome de calibração de desvio isomérico. A interpretação do desvio isomérico no espectro Mössbauer envolve a correlação entre $\Delta\rho_e(0) = (|\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_s^2)$ (a diferença de densidade eletrônica) e a estrutura eletrônica conhecida do átomo Mössbauer ou a mudança da estrutura de acordo com a análise de várias amostras. Deve-se lembrar que apenas uma parte em 10^{20} dos elétrons num sólido participa diretamente do desvio isomérico. O parâmetro nuclear $(\langle r_e^2 \rangle - \langle r_g^2 \rangle)$ é da ordem de 10^{-29} cm^2 .

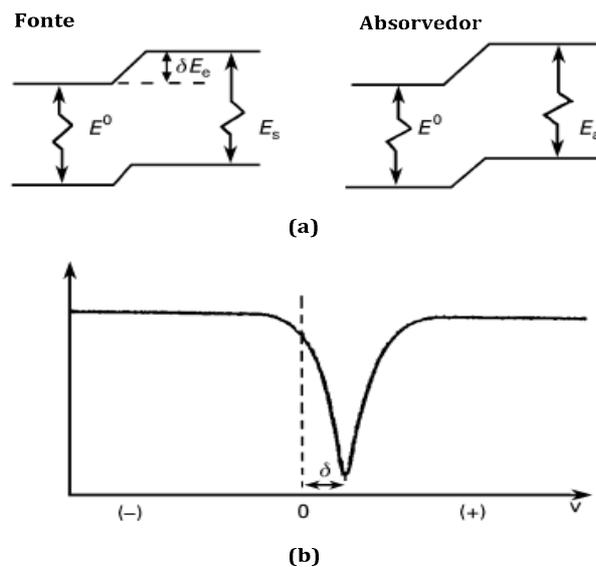


Figura 3-3 – (a) Níveis de energia para o núcleo de ^{57}Fe , resultando no desvio isomérico (δ). (b) O espectro Mössbauer correspondente. (Tranter, et al., 2000).

3.1.3.2 - Interação Quadrupolar Elétrica

A segunda das interações hiperfinas ocorre devido ao momento de quadrupolo elétrico, H'_Q . O valor da componente principal do GCE, φ_{zz} , quando o núcleo se encontra no estado $m = I$ é geralmente chamado de momento de quadrupolo elétrico $eQ = \langle I, I | Q_{zz} | I, I \rangle$. O tensor de GCE, levando em consideração a equação de Laplace, é determinado por dois parâmetros independentes: o primeiro, φ_{zz} , comumente chamado de gradiente de campo elétrico ou a componente principal do tensor de gradiente de campo elétrico e algumas vezes escrito como $\varphi_{zz} = eq$; o segundo $\eta = (\varphi_{xx} - \varphi_{yy})/\varphi_{zz}$, chamado de parâmetro assimétrico, os eixos são escolhidos de forma que $|\varphi_{zz}| > |\varphi_{xx}| > |\varphi_{yy}|$ com $0 < \eta < 1$.

Na espectroscopia Mössbauer é necessário calcular os autovalores da Hamiltoniana H'_Q , que são as energias E_Q^m do estado fundamental e do estado excitado, sendo essa transição a responsável pelo surgimento do fóton γ (ver figura 3-4). As posições das linhas no espectro Mössbauer são determinadas pelos autovalores da Hamiltoniana total H_Q para os núcleos no estado fundamental e no estado excitado tanto na fonte quanto no absorvedor, por exemplo, os valores de δ e E_Q^m . As intensidades das linhas que fornecem informações a respeito da estrutura das camadas superficiais são determinadas pelos autoestados da Hamiltoniana H'_Q . Para um tensor simétrico de GCE ($\eta = 0$) a degenerescência dos níveis de energia nuclear não está completamente separada, e a energia depende apenas do valor absoluto da projeção de spin. A energia é dada pela expressão:

$$E_Q^m = \frac{e\varphi_{zz}Q}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \quad (3-13)$$

Onde m é o valor da projeção de spin sobre o eixo de quantização. A equação (3-13) é obtida usando-se a teoria de perturbação até primeira ordem para a Hamiltoniana de interação entre o momento de quadrupolo e o GCE (Rechenberg, 1995). Nota-se que E_Q^m depende de m^2 , permanecendo, portanto uma degenerescência.

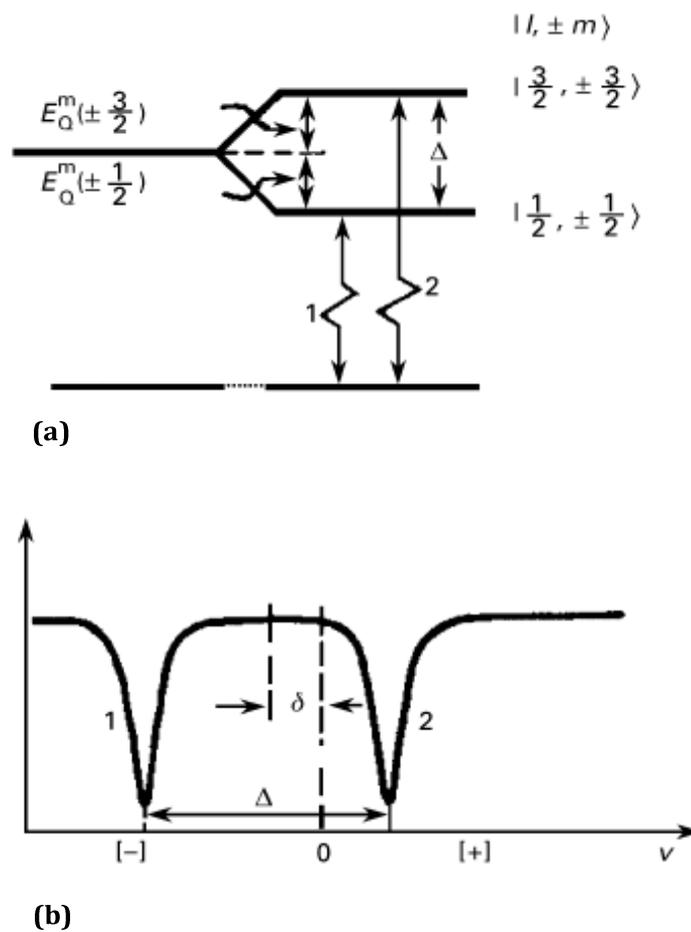


Figura 3-4 – (a) O desdobramento do nível excitado de um núcleo de ^{57}Fe devido à interação de quadrupolo elétrico (Δ). (b) O espectro Mössbauer correspondente. (Tranter, et al., 2000).

A origem de GCE não nulo nos núcleos envolvidos com o efeito Mössbauer está, em geral, associada a íons vizinhos dispersos assimetricamente e a distribuições eletrônicas assimétricas em orbitais de valência parcialmente preenchidos do próprio átomo Mössbauer. O desdobramento, a distância entre dois níveis consecutivos de energia, devido à interação de quadrupolo é igual a:

$$\Delta = \frac{|e\varphi_{zz}Q|}{2} \left(\frac{1 + \eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3-14)$$

Esse desdobramento obtido através dos dados Mössbauer envolve tanto uma quantidade nuclear, o momento de quadrupolo, quanto uma quantidade eletrônica, o gradiente de campo elétrico (GCE). O valor do momento nuclear de quadrupolo elétrico é fixo para nuclídeos Mössbauer e os detalhes de gradiente de campo elétrico podem ser derivados dos espectros Mössbauer.

3.1.3.3 - Interação Hiperfina Magnética

A interação entre o momento magnético nuclear de dipolo m e o campo magnético H produzido pela vizinhança eletrônica ou de íons é chamada de interação hiperfina magnética.

O campo magnético quebra totalmente a degenerescência do nível nuclear, produzindo $(2I + 1)$ subníveis igualmente espaçados. A energia para interação do momento de dipolo magnético entre o núcleo e o campo magnético efetivo H_{efe} pode ser escrita como:

$$E_M = -g_I \mu_N \vec{I} \cdot \vec{H}_{efe} \quad (3-15)$$

Onde μ_N é o magnéton nuclear, g_I é a razão giromagnética, \vec{I} é o operador de spin nuclear (o eixo de quantização coincide com a direção de \vec{H}_{efe}). A degenerescência dos níveis nucleares é totalmente quebrada. O deslocamento dos níveis é determinado pela expressão:

$$E_M^m = -g_I \mu_N m H_{efe} \quad (3-16)$$

Onde m é a projeção de spin sobre o eixo de quantização (eixo do campo). No caso do ^{57}Fe , o estado fundamental com $I = 1/2$ se desdobra em dois subníveis e o estado excitado com $I = 3/2$ se desdobra em outros quatro níveis. A regra de seleção $\Delta m = 0, \pm 1$, apropriada para o fóton γ Mössbauer, gera um total de seis possíveis transições e dessa forma, gera um espectro Mössbauer com seis linhas de absorção que é mostrado esquematicamente na figura 3-5.

Como o desdobramento das linhas espectrais é diretamente proporcional ao campo magnético que perturba o núcleo, a espectroscopia Mössbauer proporciona uma maneira bastante eficaz de se medir esse campo. As probabilidades de transição entre os subníveis nucleares afetam as intensidades das linhas no espectro podendo fornecer informações sobre a orientação relativa do campo magnético sobre o núcleo e a direção de propagação do feixe gama.

O campo magnético total sobre o núcleo é uma soma vetorial dos campos magnético hiperfino e um possível campo externo aplicado. Esse campo hiperfino origina-se de um spin desemparelhado do elétron da camada eletrônica do próprio átomo e, portanto depende da oxidação e do estado de spin do átomo Mössbauer. Uma característica importante do campo magnético hiperfino é que apenas elétrons desemparelhados podem contribuir para a sua formação, seja de forma direta ou indireta (Dickson, et al., 1986).

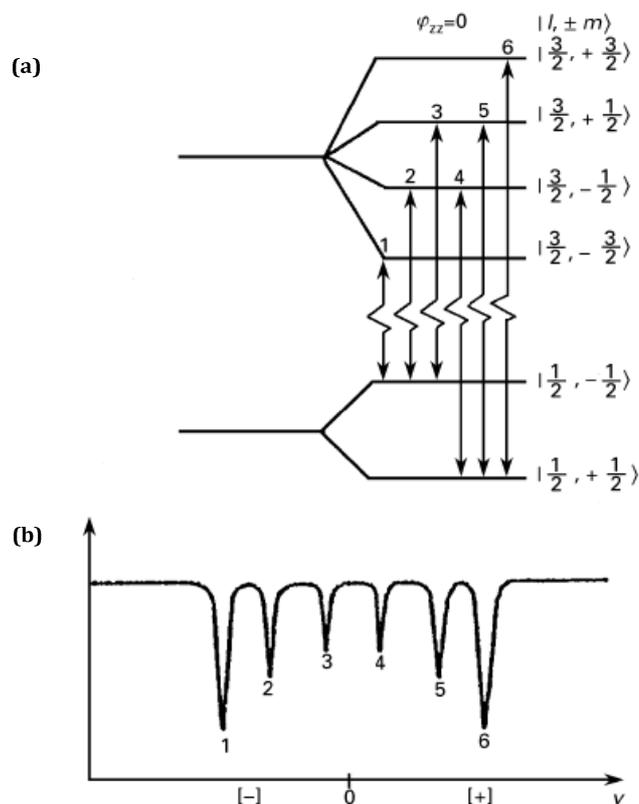


Figura 3-5 – Efeito da interação de momento de dipolo magnético sobre os níveis de energia do ^{57}Fe . (a) Diagrama de níveis de energia quando $\mathbf{H}_{efe} \neq \mathbf{0}$, $\varphi_{zz} = 0$. (b) O espectro Mössbauer correspondente.

3.1.4 - Campo Magnético Efetivo

Os experimentos iniciais para as medidas dos campos magnéticos efetivos sobre o núcleo dos átomos utilizando o efeito Mössbauer estimularam investigações teóricas e experimentais em áreas distintas do magnetismo. Por exemplo, Sawatzky et al. (Sawatzky, et al., 1969) desenvolveram um método para inferir a relação entre o campo hiperfino em cada sítio com sua respectiva interação de troca admitindo aproximações de campo molecular para materiais ferrimagnéticos. Nesse trabalho, o campo hiperfino

foi calculado para o sítio B por meio da equação (3-17) partindo do fato de que um íon metálico no sítio B está cercado, como seus vizinhos mais próximos, por seis íons metálicos do sítio A. Nessa equação apenas a interação AB foi admitida, já que as outras são fracas quando comparadas a essa. Além disso, fizeram a suposição de que existem apenas dois tipos de íons metálicos no sítio A, caso de uma ferrita com estrutura espinélio mista.

$$H(B) = 2J_1 n \langle S_z(A_1) \rangle + 2J_2 (6 - n) \langle S_z(A_2) \rangle \quad (3-17)$$

Onde J_1 e J_2 são as interações de troca para os dois íons metálicos em A, n é o número de vizinhos próximos do tipo um, $(n - 6)$ é o número de vizinhos próximos do tipo 2, $\langle S_z(A) \rangle$ é a média do valor da componente z do spin para os dois tipos de íons.

3.2 - Espectroscopia Raman

Nessa seção desenvolveremos os conceitos básicos do Efeito Raman. A literatura existente é extensa e bastante detalhada, portanto, a abordagem realizada nessa seção consiste apenas de um esboço simplificado e contém uma série de relações que permitem uma compreensão apenas razoável sobre o tema. As principais referências utilizadas foram Long (Long, 2002), Gardiner e Graves (Gardiner, et al., 1989), Smith e Dent (Smith, et al., 2005), e o artigo de revisão de Gouadec e Colomban (Gouadec, et al., 2007).

3.2.1 - Pequeno Histórico Sobre Espectroscopia Raman

No final do século XIX, Lord Rayleigh (1842-1919) publicou um artigo intitulado *On the Scattering of Light by Small Particles* (Rayleigh, 1871), na prestigiada revista científica *Philosophical Magazine*. O artigo apresentava uma formulação clássica do espalhamento elástico de luz, ou seja, sem alteração de frequência da onda luminosa incidente. Seu modelo pretendia elucidar uma série de fenômenos, entre os quais, a cor azul do céu. Alguns anos depois, em 1923, o físico austríaco Adolf Gustav Smekal (1895-1959) postulou a existência de luz espalhada com frequência diferente ao da luz incidente (Smekal, 1923) utilizando a teoria quântica que fora recentemente formulada por Niels Bohr (1885-1962). Neste mesmo período, o físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970) estava interessado em encontrar um análogo óptico ao efeito Compton e realizava experimentos de espalhamento de luz em líquidos e gases (Singh, 2002). Finalmente, em 1928, Raman e seu aluno

Kariamanikkam Srinivasa Krishnan (1898-1961) observaram experimentalmente o efeito anteriormente predito por Smekal e publicaram seus resultados em março daquele mesmo ano (Raman, et al., 1928). Nesse primeiro artigo, na revista *Nature*, não havia nenhum espectro, o que gerou uma série de dúvidas em relação ao trabalho. O primeiro espectro foi publicado ainda no ano de 1928, em um artigo intitulado *A Classical Derivation of the Compton Effect*, na revista *Indian Journal Of Physics*. Raman enviou cópias desse artigo para cerca de 2000 cientistas na França, Alemanha, Rússia, Canadá e Estados Unidos.

Alguns meses após a publicação de Raman, os físicos russos radicados na França, Grigorii Samuilovich Landsberg (1890-1957) e Leonid Isaakovich Mandel'shtam (1879-1944) também reportaram o fenômeno de espalhamento de luz com mudança de frequência em cristais de quartzo (Landsberg, et al., 1928). A descoberta do fenômeno foi realizada de forma independente ao trabalho de Raman, pois Landsberg e Mandel'shtam estavam interessados em testar o modelo proposto por Albert Einstein (1879–1955) e Peter Debye (1884-1966) para o calor específico dos sólidos. Este trabalho foi um dos primeiros a trazer uma citação ao artigo de Raman. Em Berlin, o físico experimental alemão von Peter Pringsheim (1881–1963) repetiu com sucesso o experimento de Raman e foi o primeiro a utilizar os termos Efeito Raman e Linhas Raman (Pringsheim, 1928). Em pouco tempo, a técnica espectroscópica de luz com mudança de frequência ficou conhecida como espectroscopia Raman.

Na descrição de seu experimento (Raman, et al., 1928), Raman utilizou um telescópio para focalizar a luz solar sobre a amostra, e em seus estudos utilizou líquidos extremamente purificados –diversas vezes destilado – e até alguns gases. Uma segunda lente posicionada após a amostra captaria a radiação espalhada. E finalmente, um sistema de filtros ópticos foi utilizado para demonstrar a existência de radiação

espalhada com frequência diferente ao da radiação incidente. Mais tarde, Raman aprimorou seu experimento ao utilizar uma lâmpada de arco de mercúrio como fonte de luz incidente.

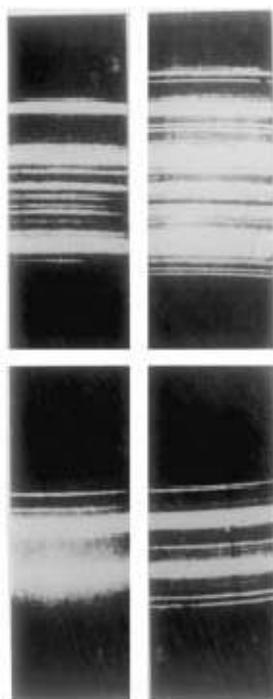


Figura 3-6 - Primeiros espectros realizados por C. V. Raman e K. S. Krishnan. A fotografia no canto superior esquerdo mostra a luz incidente de uma lâmpada de mercúrio após um filtro azul que corta todos os comprimentos de onda maiores que a linha do Índigo em 4358 Å. A fotografia no canto superior direito mostra o mesmo espectro quando a luz incidente é espalhada por benzeno líquido. É possível observar as linhas modificadas devido ao Efeito Raman. As fotografias abaixo mostram o mesmo efeito utilizando diferentes filtros (Singh, 2002).

Não tardou para que o potencial de utilização do efeito Raman em química e física fosse rapidamente percebido e no final de 1928 mais de 70 artigos sobre o efeito Raman já haviam sido publicados. Devido ao impacto de sua descoberta, Raman recebeu o prêmio Nobel de Física de 1930. O comitê justificou a premiação da seguinte forma: *for his work on the scattering of light and for the Discovery of the effect named*

after him (Nobel Foundation). Sendo que a premiação ocorreu apenas dois anos após a publicação de seu artigo.

3.2.2 - Espalhamento Rayleigh e Espalhamento Raman

Quando se incide uma radiação monocromática de frequência ω_i sobre a matéria (sólido, líquido, gás) é observado um espalhamento desta radiação. Se a frequência da luz espalhada for analisada, observaremos que além da presença de luz com frequência ω_i associada à luz incidente, pares de novas frequências do tipo $\omega_i \pm \omega_e$ surgirão. Em sistemas moleculares, a frequência ω_e é proporcional ao intervalo de energia correspondente aos níveis vibracionais, rotacionais e eletrônicos. Como o espalhamento ocorre em todas as direções, tanto a polarização quanto a intensidade da radiação espalhada dependerão da direção de observação. Além disso, a radiação espalhada, geralmente, possui polarização diferente ao da radiação incidente trazendo uma série de informações a respeito do sistema em estudo.

O espalhamento sem mudança de frequência é denominado espalhamento Rayleigh, e quando ocorre mudança de frequência, como descrito anteriormente, espalhamento Raman. No espectro da radiação espalhada, as novas frequências são chamadas de linhas Raman, ou bandas, e coletivamente tratadas como espectro Raman. Bandas Raman são comumente denominadas bandas Stokes quando possuem frequências menores que a frequência incidente ($\omega_i - \omega_e$), e aquelas com frequência maior ao da frequência incidente ($\omega_i + \omega_e$) são denominadas bandas Anti-Stokes⁷.

⁷ Apesar de serem efeitos distintos, a origem dessa nomenclatura surge da Lei de Stokes para a fluorescência - a luz fluorescente é sempre menor ou igual à luz de excitação - as linhas Stokes são as linhas que obedecem a Lei de Stokes, e as linhas Anti-Stokes são as que a contradizem.

Os processos de espalhamento de luz aos quais nos referimos até o momento foram discutidos em termos de frequência angular⁸ ω . Essa forma é bastante conveniente para o tratamento teórico que será desenvolvido ao longo dessa seção. Entretanto, quando os espectros são considerados, o procedimento padrão em espectroscopia Raman (e outras técnicas espectroscópicas) é a utilização do recíproco do número de onda, ou simplesmente número de onda, $\tilde{\nu}$ (unidade: cm^{-1}) ao invés de frequência e essa convenção será adotada também nessa dissertação. Alguns resultados obtidos através do uso de ω serão também expressos em termos de $\tilde{\nu}$ de forma que haja uma relação direta com a prática experimental.

3.2.3 - Dipolos Elétricos Oscilantes como Fontes de Radiação Espalhada

Tanto no modelo clássico quanto quântico, os processos responsáveis pela radiação espalhada são os momentos de multipolo elétrico e magnético induzidos da molécula. A origem desta excitação é o campo eletromagnético da radiação incidente. Normalmente, a contribuição mais significativa é devida ao momento de dipolo elétrico induzido. As outras contribuições como momento de dipolo magnético e momento de quadrupolo elétrico são efeitos de várias ordens de grandeza inferiores ao efeito de dipolo elétrico e serão desconsiderados.

A intensidade I , ou a média temporal de potência por unidade de ângulo sólido, de radiação emitida por um dipolo elétrico oscilante induzido pelo campo elétrico da

⁸ A frequência angular relaciona-se com a frequência ordinária através de: $\omega = 2\pi\nu$

radiação incidente, de frequência ω_i , ao longo de uma direção que faz um ângulo θ com o eixo do dipolo é dada por (Long, 2002):

$$I = \frac{1}{32\pi^2 \epsilon_0 c_0^3} \omega_{dpe}^4 p^2 (\sin \theta)^2 \quad (3-18)$$

O termo p refere-se à amplitude (ou módulo) do dipolo elétrico induzido com frequência ω_{dpe} . Escrevendo (3-18) da seguinte forma:

$$I = \frac{\pi^2 c_0}{2\epsilon_0} \tilde{\nu}_{dpe}^4 p^2 (\sin \theta)^2 \quad (3-19)$$

Essa forma alternativa foi obtida utilizando:

$$\omega_{dpe} = 2\pi c_0 \tilde{\nu}_{dpe} \quad (3-20)$$

De forma geral, independente do modelo utilizado, o objetivo é determinar como ω_{dpe} (ou $\tilde{\nu}_{dpe}$) e p variam em função das propriedades de espalhamento molecular e da radiação eletromagnética incidente de frequência ω_i (ou número de onda $\tilde{\nu}_i$).

3.2.4 - Teoria Clássica

Quando uma molécula é colocada na presença de um campo elétrico externo, a distribuição eletrônica é alterada dando origem a um momento de dipolo elétrico induzido. Para campos de intensidade suficientemente baixa, o momento de dipolo elétrico induzido \vec{p} é proporcional ao campo elétrico incidente \vec{E} .

$$\vec{p} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E} \quad (3-21)$$

O termo $\vec{\alpha}$ é o tensor de polarizabilidade da molécula, que em geral, depende das coordenadas e das frequências vibracionais nucleares (ver figura 3-7).

Considerando que o sistema seja constituído de apenas uma molécula que possa vibrar livremente, mas não possua liberdade rotacional; isto é, a molécula é fixa no espaço, mas seus núcleos podem vibrar em torno de suas posições de equilíbrio. A variação da polarizabilidade pode ser expressa expandindo cada componente $\alpha_{\rho\sigma}$ do tensor $\vec{\alpha}$ em uma série de Taylor em torno das coordenadas normais de vibração.

$$\alpha_{\rho\sigma} = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + \sum_n \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_n} \right)_0 Q_n + \frac{1}{2} \sum_{n,m} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_n \partial Q_m} \right)_0 Q_n Q_m \dots \quad (3-22)$$

O termo $(\alpha_{\rho\sigma})_0$ é o valor de $\alpha_{\rho\sigma}$ na configuração de equilíbrio, Q_n, Q_m, \dots são as coordenadas normais de vibração associadas às frequências de vibração molecular $\omega_n, \omega_m, \dots$ e os somatórios são sobre todas as coordenadas normais. O índice zero nas derivadas indica a configuração de equilíbrio. Considerando que a variação da polarizabilidade seja proporcional a primeira potência de Q_n :

$$(\alpha_{\rho\sigma})_n = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_n} \right)_0 Q_n \quad (3-23)$$

Os termos $\left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_n} \right)_0$ são os componentes de um novo tensor $\vec{\alpha}'_n$, que pode ser considerado a derivada do tensor de polarizabilidade em relação às coordenadas normais Q_n . Como a equação (3-23) é válida para todas as componentes do tensor.

$$\vec{\alpha}_n = \vec{\alpha}_0 + \vec{\alpha}'_n \cdot Q_n \quad (3-24)$$

Onde $\vec{\alpha}_n$ é um tensor com componentes $(\alpha_{\rho\sigma})_n$ e Q_n , um escalar que multiplica todos os componentes de $\vec{\alpha}'_n$. Supondo que a molécula vibre em movimento harmônico simples, a dependência temporal de Q_n :

$$Q_n = Q_{n0} \cos(\omega_n t + \delta_n) \quad (3-25)$$

Onde Q_{n_0} é a amplitude da coordenada normal e δ_n um fator de fase. Combinando a equação (3-25) com a equação (3-24) obtemos a dependência temporal do tensor de polarizabilidade devido à vibração da n-ésima molécula.

$$\vec{\alpha}_n = \vec{\alpha}_0 + \vec{\alpha}'_n \cdot Q_{n_0} \cos(\omega_n t + \delta_n) \quad (3-26)$$

O campo elétrico da radiação incidente pode ser escrito como:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_i t) \quad (3-27)$$

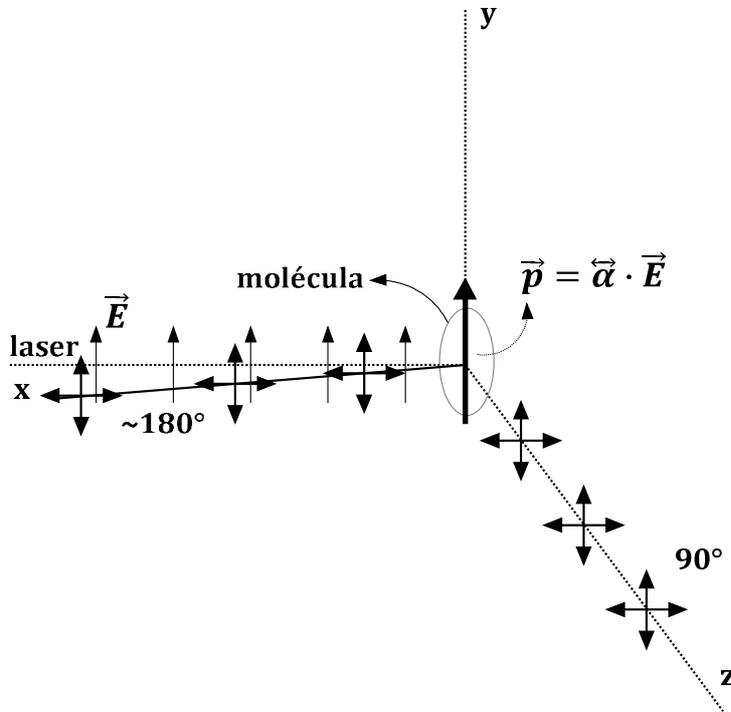


Figura 3-7 - Momento de dipolo elétrico induzido (\vec{p}) em uma molécula cuja nuvem eletrônica foi distorcida devido ao campo elétrico (\vec{E}) da radiação incidente. O espalhamento ocorre em todas as direções, mas apenas as direções 90° e 180° são mostradas.

Substituindo as equações (3-26) e (3-27) na equação (3-21) obtemos:

$$\vec{p} = \vec{\alpha}_0 \cdot \vec{E}_0 \cos(\omega_i t) + \vec{\alpha}'_n \cdot \vec{E}_0 \cos(\omega_i t) Q_{n_0} \cos(\omega_n t + \delta_n) \quad (3-28)$$

Podemos escrever a equação (3-28) na forma⁹:

$$\vec{p} = \vec{p}(\omega_i) + \vec{p}(\omega_i - \omega_n) + \vec{p}(\omega_i + \omega_n) \quad (3-29)$$

Para o espalhamento Rayleigh, o momento de dipolo elétrico induzido é dado por:

$$\vec{p}(\omega_i) = \vec{\alpha}_0 \cdot \vec{E}_0 \cdot \cos(\omega_i t) \quad (3-30)$$

De maneira semelhante, o espalhamento Raman possui momento de dipolo elétrico induzido dado por:

$$\vec{p}(\omega_i \pm \omega_n) = \frac{1}{2} \vec{\alpha}'_n \cdot \vec{E}_0 \cdot Q_n \cdot \cos([\omega_i \pm \omega_n \pm \delta_n]t) \quad (3-31)$$

De acordo com a equação (3-29), o dipolo elétrico induzido possui três componentes de frequências distintas: $\vec{p}(\omega_i)$ que dá origem ao espalhamento Rayleigh; $\vec{p}(\omega_i - \omega_n)$ originando o espalhamento Raman Stokes; e $\vec{p}(\omega_i + \omega_n)$ o espalhamento Raman anti-Stokes.

Utilizando um modelo puramente clássico, em que a radiação é tratada como uma onda eletromagnética, e o sistema em estudo como uma série de osciladores harmônicos independentes determina-se satisfatoriamente alguns aspectos do espalhamento de luz, linear e não-linear, principalmente ao que diz respeito à frequência da luz espalhada. Entretanto, a simples observação de um espectro Raman nos revela que os picos Raman Stokes e Anti-Stokes são simetricamente posicionados em relação ao pico Rayleigh, mas existe uma diferença apreciável entre as intensidades. Por exemplo, o espectro Raman Stokes e Anti-Stokes de um monocristal de silício (ver figura 3-8) mostra que a intensidade do sinal Stokes é cerca de 10 vezes maior que o anti-Stokes (Melo, 2004). O modelo não prevê essa diferença de intensidades, dessa

⁹ Utilizando a identidade trigonométrica: $\cos A \cos B = \frac{1}{2} \{ \cos(A + B) + \cos(A - B) \}$

maneira, por não levar em conta a natureza quantizada dos níveis de energia das moléculas, o tratamento clássico pode apenas fornecer informações qualitativas em relação às propriedades moleculares.

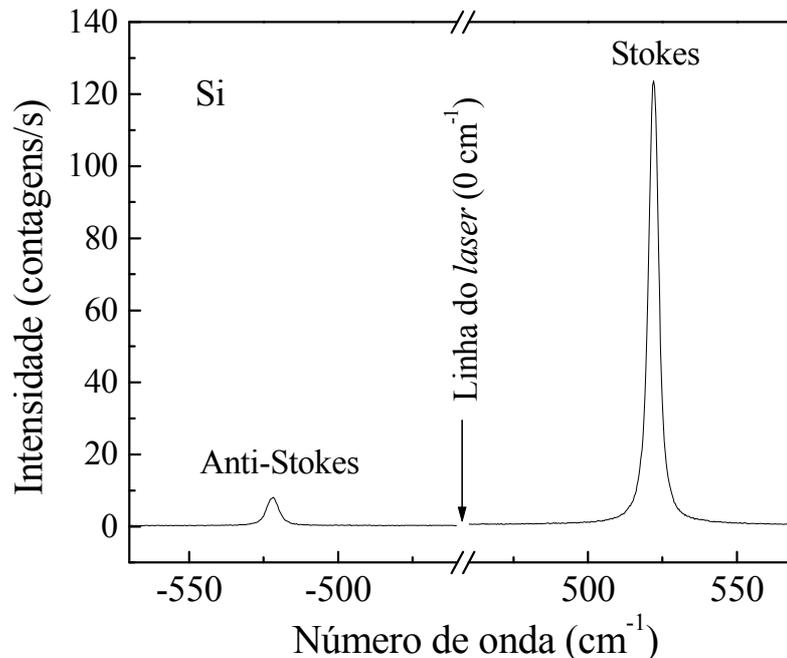


Figura 3-8 - Espectros Raman Stokes e Anti-Stokes para um monocristal de silício (Melo, 2004). A diferença de intensidade entre os sinais Raman Stokes e Raman Anti-Stokes é de cerca de 10 vezes.

3.2.5 - Teoria Quântica

Para um tratamento satisfatório das propriedades moleculares utilizaremos a seguir um modelo quântico do sistema. Uma molécula não-linear possui $(3N - 6)$ modos normais de vibração e uma molécula linear possui $(3N - 5)$ modos normais, onde N é o número de átomos da molécula. A regra de quantização dos níveis de energia vibracionais será dada por:

$$E_n = h\omega \left(n + \frac{1}{2} \right); n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (3-32)$$

Onde ω é a frequência de vibração molecular e n é o número quântico que determina a energia vibracional. O espalhamento Rayleigh surge de transições que levam ao mesmo nível de energia vibracional. Se a molécula estiver em um estado vibracional excitado e após a interação com um fóton incidente a molécula se encontrar em um estado de energia vibracional inferior, o espalhamento é denominado Raman Anti-Stokes. De modo oposto, se a molécula passar a um estado de energia excitado, o espalhamento é denominado Raman Stokes (ver figura 3-9).

De acordo com o modelo quântico, a radiação incidente é responsável pela produção de estados de energia perturbados do sistema. Além disso, o momento de dipolo elétrico induzido da teoria clássica é substituído por um operador de dipolo elétrico responsável pela transição da molécula de um estado inicial i , para um estado final f , devido a um campo elétrico de frequência ω_i . O momento total de dipolo elétrico pode ser representado através da seguinte expansão:

$$(\vec{p})_{fi} = (\vec{p}^{(1)})_{fi} + (\vec{p}^{(2)})_{fi} + (\vec{p}^{(3)})_{fi} + \dots \quad (3-33)$$

Onde $(\vec{p}^{(1)})_{fi}$ é um termo linear em \vec{E} , $(\vec{p}^{(2)})_{fi}$ é um termo quadrático em \vec{E} , $(\vec{p}^{(3)})_{fi}$ é um termo cúbico em \vec{E} e de maneira similar para termos de ordem maior. A transição de momento de dipolo elétrico é dada pela seguinte equação.

$$(\vec{p})_{fi} = \langle \psi'_f | \hat{p} | \psi'_i \rangle \quad (3-34)$$

Onde ψ'_f e ψ'_i são as funções de onda perturbadas dependentes do tempo dos estados final e inicial da molécula, e \hat{p} o operador de dipolo elétrico. Essas funções de onda podem ser representadas formalmente por uma expansão em séries do tipo:

$$\psi'_i = \psi_i^{(0)} + \psi_i^{(1)} + \psi_i^{(2)} + \dots + \psi_i^{(n)} \quad (3-35)$$

$$\psi'_f = \psi_f^{(0)} + \psi_f^{(1)} + \psi_f^{(2)} + \dots + \psi_f^{(n)} \quad (3-36)$$

Onde $\psi_i^{(0)}$ representa o estado não perturbado, $\psi_i^{(1)}$ a perturbação de primeira ordem em $\psi_i^{(0)}$, $\psi_i^{(2)}$ a perturbação de segunda ordem e assim por diante. E de forma similar, temos também a expansão do estado final.

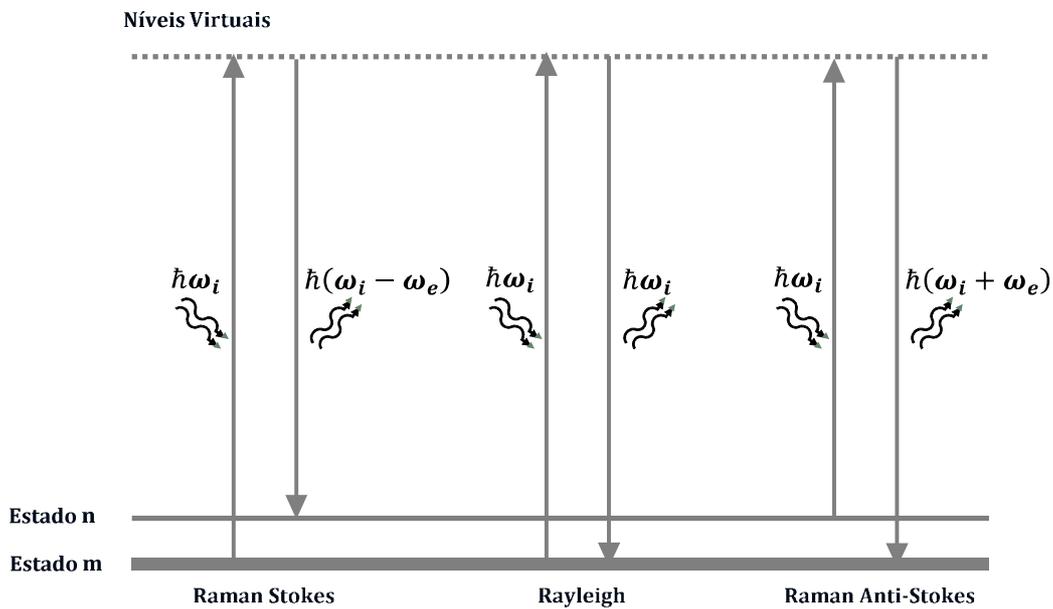


Figura 3-9 – Modelo idealizado dos espalhamentos Rayleigh, Raman Stokes e Raman Anti-Stokes. Os “níveis virtuais” mostrados na figura não são verdadeiros estados quânticos da molécula. Eles representam apenas a vida média de curta duração da distorção da nuvem eletrônica molecular devido ao campo elétrico oscilante da luz.

Através da teoria de perturbações dependente do tempo podemos escrever as funções de onda perturbadas como uma combinação linear de funções não-perturbadas. Quando a Hamiltoniana de interação envolve apenas o termo de dipolo elétrico, designado por \hat{H}_p , podemos escrever os estados inicial e final.

$$\psi_i^{(n)} = \sum_r a_{p_i}^{(n)} \psi_r^{(0)} \quad (3-37)$$

$$\psi_f^{(n)} = \sum_r a_{p_f}^{(n)} \psi_r^{(0)} \quad (3-38)$$

Em todos os casos o somatório é realizado sobre todos os estados do sistema. Os coeficientes são dados por $a_{p_i}^{(n)}$ e $a_{p_f}^{(n)}$, e o índice subscrito p indica que eles foram gerados através de \hat{H}_p . Introduzindo a expansão em série para as equações (3-35) e (3-36) na equação (3-34) e igualando apenas a primeira ordem da perturbação¹⁰ e da expansão vetorial do momento de dipolo elétrico (ver equação (3-33)), temos que:

$$(\mathbf{p}^{(1)})_{fi} = \langle \psi_f^{(0)} | \hat{\mathbf{p}} | \psi_i^{(1)} \rangle + \langle \psi_f^{(1)} | \hat{\mathbf{p}} | \psi_i^{(0)} \rangle \quad (3-39)$$

Cada termo da equação (3-39) envolve apenas a primeira ordem das funções de onda perturbadas possuindo dependência linear tanto em relação aos coeficientes $a_{p_i}^{(1)}$ e $a_{p_f}^{(1)}$, quanto ao campo \vec{E} . A transição de momento dada pela equação (3-34) possui mais de uma componente por frequência. Se selecionarmos a partir de $(\mathbf{p}^{(1)})_{fi}$ as componentes corretas para os espalhamentos Rayleigh e Raman, as amplitudes de transição de dipolo elétrico podem ser escritas da seguinte forma:

$$\left(\vec{\mathbf{p}}_0^{(1)}(\omega_i) \right)_{ii} = (\alpha)_{ii} \cdot \mathbf{E}_0(\omega_i) \quad (3-40)$$

$$\left(\mathbf{p}^{(1)}(\omega_i \pm \omega_e) \right)_{fi} = (\alpha)_{fi} \cdot \mathbf{E}_0(\omega_i) \quad (3-41)$$

Onde $(\alpha)_{ii}$ e $(\alpha)_{fi}$ são os tensores de polarizabilidade associados com os espalhamentos Rayleigh e Raman, respectivamente. Uma discussão mais aprofundada dos tensores de espalhamento foge ao escopo dessa dissertação, sendo recomendada

¹⁰ O termo $(\mathbf{p}^{(0)})_{fi} = \langle \psi_f^{(0)} | \hat{\mathbf{p}} | \psi_i^{(0)} \rangle$ é independente do campo elétrico \vec{E} pois envolve apenas funções de ondas não-perturbadas. Esse termo relaciona uma transição direta entre os estados (final e inicial) não-perturbados, e não devido ao espalhamento de luz, portanto, não será mais considerado.

uma leitura de Long (Long, 2002) no que diz respeito ao tratamento quântico e Koningstein (Koningstein, 1972) no que diz respeito às propriedades de simetria dos tensores.

Em relação à diferença de intensidades apontada anteriormente. Podemos afirmar que de acordo com o modelo quântico, em qualquer temperatura, a maioria das moléculas possui probabilidade maior de estar em estados de menor energia possível e, portanto o espalhamento Raman Anti-Stokes é relativamente menos intenso que o espalhamento Raman Stokes (ver figura 3-8). Dessa forma, é comum que o espalhamento Raman Stokes seja o mais utilizado e tratado comumente como espectro Raman. A razão entre as intensidades dos espalhamentos Raman Stokes e Raman Anti-Stokes depende do número de moléculas em determinado estado vibracional de energia. Utilizando a equação de Boltzmann:

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n}{g_m} e^{-\left[\frac{E_n - E_m}{k_B T}\right]} \quad (3-42)$$

Os termos da equação representam $N_{n,m}$ o número de moléculas em determinado estado de energia, $g_{n,m}$ o nível de degenerescência de cada estado, $E_{n,m}$ a energia dos estados e k_b a constante de Boltzmann.

3.2.6 - Vibrações em sólidos cristalinos

O comportamento coletivo das vibrações que ocorrem em um sólido cristalino pode ser considerado como uma superposição de ondas planas que se propagam para o infinito (Ziman, 1979). Essas ondas planas, ou modos normais de vibração, são comumente modelados por quasi-partículas denominadas fônons. Uma coordenada

normal como a equação (3-25), que na realidade é uma combinação linear de ligações químicas e ângulos entre ligações, é associada com cada modo normal de vibração. Dependendo do termo dominante da coordenada normal, os modos podem ser classificados em estiramento (*stretching*), flexão ou deformação angular (*bending*), torção (*torsional*), ou vibrações de rede (*lattice modes*) que são deslocamentos relativos das células unitárias (Gouadec, et al., 2007).

Nos cristais que possuem mais de um átomo por célula primitiva, o espectro de vibração indica características novas. Para cada modo de polarização numa dada direção de propagação, a relação de dispersão de ω contra \vec{k} possui dois ramos, conhecidos como ramo acústico e ramo óptico. Para um sólido tri-dimensional contendo N células unitárias com p átomos cada, $(3pN - 6)$ diferentes fônons podem se propagar e seus vetores de onda \vec{k}_n pertencem a um volume no espaço recíproco conhecido como Zona de Brillouin (ZB). Os modos normais de vibração dos planos cristalinos que oscilam em fase com os planos vizinhos são os modos acústicos. Da mesma forma, os modos normais de vibração que oscilam fora de fase em relação aos planos vizinhos são os modos ópticos. Além disso, fônons ainda podem ser classificados como longitudinais ou transversais dependendo se os átomos movem-se paralelos ou perpendiculares em relação à direção de propagação dada por \vec{k}_n .

Podemos generalizar a expressão (3-27) para incluir as características espaciais da onda plana incidente. Em um ponto \vec{r} do cristal, o campo elétrico de uma onda plana propagando-se na direção \vec{K}_i é dado por:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-2\pi i(\vec{K}_i \cdot \vec{r} - \nu_i t)} \quad (3-43)$$

Sendo a frequência da radiação incidente ν_i pertencente ao espectro visível da luz. Portanto, várias ordens de grandeza maior que a frequência de vibração cristalina.

Por hipótese, podemos considerar o cristal transparente em relação à frequência de excitação o que torna seu índice de refração cristalino n um valor real. O módulo do vetor de onda \vec{K}_i é dado por:

$$\|\vec{K}_i\| = \frac{n}{c} v_i \quad (3-44)$$

Temos que a razão c/n é a velocidade de propagação da onda no meio. As coordenadas normais de vibração (3-25) podem ser escritas da seguinte forma:

$$Q_n = Q_{n_0} e^{\pm 2\pi i(\vec{k}_n \cdot \vec{r} - v_i t)} \quad (3-45)$$

O vetor de onda \vec{k}_n representa a direção de propagação da vibração de rede da coordenada n . A expansão de primeira ordem da polarizabilidade pode ser expressa da seguinte forma:

$$\vec{p} = \vec{\alpha}_0 \cdot \vec{E}_0 e^{-2\pi i(\vec{K}_i \cdot \vec{r} - v_i t)} + \vec{\alpha}'_n \cdot \vec{E}_0 Q_{n_0} e^{-2\pi i[(\vec{K}_i \pm \vec{k}_n) \cdot \vec{r} - (v_i \pm v_n) t]} \quad (3-46)$$

Essa expressão é análoga a equação (3-28) e demonstra que em um cristal, a luz espalhada de frequência¹¹ $v_i \pm v_n$ propaga-se na direção $\vec{K}_i \pm \vec{k}_n$. Como anteriormente, as frequências dadas por $v_i \pm v_n$ são denominadas Stokes e anti-Stokes de acordo com o sinal.

O processo inelástico de espalhamento em um cristal pode ser analisado de acordo com a geometria da figura 3-10. Se \vec{K}_i e \vec{K}_e são, respectivamente, os vetores de onda da radiação incidente e espalhada, e \vec{k}_n é o vetor de onda do fônon n , a conservação de energia e de momento exige que:

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_e + \hbar\omega_n \quad (3-47)$$

$$\vec{K}_i = \vec{K}_e + \vec{k}_n \quad (3-48)$$

¹¹ Quando frequências acústicas estão envolvidas, o termo espalhamento Brillouin geralmente é empregado.

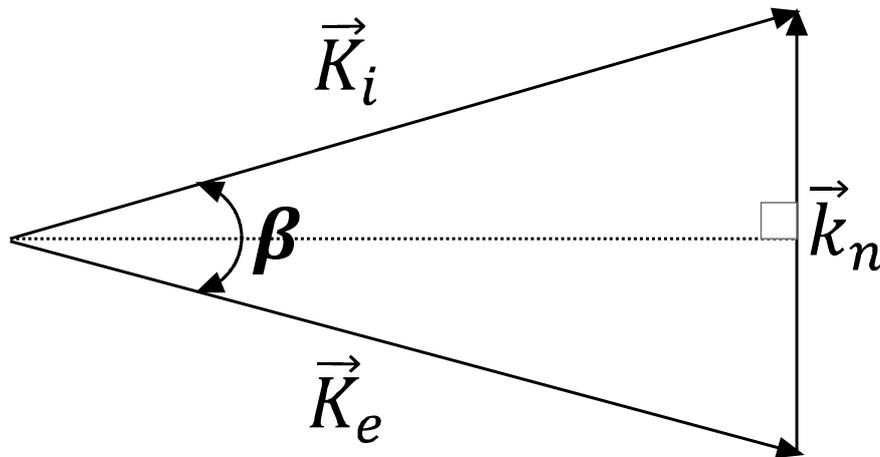


Figura 3-10 – Vetores de onda para o espalhamento Raman em cristais.

Como $\omega_n \ll \omega_i$, $\vec{K}_i \approx \vec{K}_e$ e a magnitude do vetor de onda do fônons espalhado é dado por:

$$\|\vec{k}_n\| = 2\|\vec{K}_i\| \sin \frac{\beta}{2} \quad (3-49)$$

Onde o ângulo β define a geometria do espalhamento. Como as vibrações cristalinas dependem das direções de propagação, mesmo no caso de cristais com simetria cúbica, que são opticamente isotrópicos, a natureza do espectro Raman depende da orientação dos eixos cristalográficos em relação à direção e a polarização da radiação incidente.

De acordo com a equação (3-49) o valor máximo da magnitude do vetor de onda do fônons espalhado seria $2K_i$, correspondendo à geometria de retroespalhamento (*backscattering*), que numericamente equivale a aproximadamente 10^5 cm^{-1} para a luz visível. Por comparação, a magnitude máxima de um vetor de onda na primeira ZB é da ordem de $\pi/a \sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$, onde a é o parâmetro de rede. Esse máximo é quatro ordens

de grandeza maior que o vetor de onda do fônon espalhado. Portanto, a conservação de momento origina a seguinte regra de seleção:

$$\|\vec{k}_n\| \sim 0 \quad (3-50)$$

Dessa forma, em um cristal ideal apenas os fônons ópticos pertencentes ao centro da ZB podem ser observados usando uma técnica óptica como a espectroscopia Raman. A restrição imposta pela conservação de momento é uma consequência direta da existência da periodicidade da rede bem como da simetria do elemento. Assim, a quebra da periodicidade e da simetria como ocorre em materiais amorfos ou policristalinos, ou com a introdução de impurezas ou defeitos, entre outros, faz da espectroscopia Raman uma técnica poderosa no estudo de materiais sólidos, pois tais situações podem ser reveladas no espectro do material em questão.

3.2.7 - Espalhamento Raman em Nanoestruturas

Durante os últimos anos, a espectroscopia Raman tem se consolidado como uma técnica de referência para o estudo de óxidos nanocristalinos (Morais, et al., 1999), (Melo, et al., 2006) e (Soler, et al., 2007). Sua principal vantagem é apresentar uma alta sensibilidade a estruturas de curto alcance (*short-range*) oferecendo valiosas informações. Por exemplo, modos de superfície são evidenciados (Pagnier, et al., 2007), reações e espécies adsorvidas podem ser caracterizadas (Smith, et al., 2005). Na grande maioria dos nanomateriais, o espectro Raman é similar ao de materiais monocristalinos, ou tipo *bulk*. Facilitando a identificação de transições de fases devido aos mais variados efeitos. Como exemplo, podemos citar o trabalho de Wang et al. (Wang, et al., 2002) cujos resultados mostram a extinção das bandas Raman da estrutura espinélio ao se

aumentar a pressão hidrostática sobre nanopartículas de ferrita de magnésio. Recentemente, utilizando espectroscopia Micro-Raman, Santos (Santos, 2008) determinou que a variação dos parâmetros de síntese influencia muito pouco sobre o controle do tamanho médio de nanopartículas de ferrita de cobalto. Todas estas investigações foram realizadas de maneira semelhante ao que seria feito para materiais do tipo *bulk*.

Entretanto, devido à redução de tamanho, a simetria translacional de materiais nanocristalinos é perdida, resultando na relaxação da regra de seleção dada pela equação (3-50). Isso pode ser qualitativamente explicado da seguinte forma: para uma partícula de tamanho d , a função de onda do fônon deve ser nula nas bordas da superfície da partícula. Essa restrição espacial sobre a extensão da função de onda leva ao surgimento de valores discretos para \vec{k}_n , cujo menor valor possível seria π/d , e seus múltiplos. A contribuição adicional à intensidade Raman desses fônons resulta numa assimetria dos picos Raman. É possível afirmar que fônons de toda a ZB contribuem para o espectro, entretanto, suas contribuições relativas gradualmente desaparecem conforme se chega à borda da ZB. Além disso, devido ao aumento drástico do número de átomos superficiais, esses sofrem a ação de elementos da vizinhança (efeitos de passivação, corrosão, contaminações e etc.) e durante o processo de crescimento a influência de gradientes químicos e térmicos gera novas fases com suas próprias contribuições espectrais. Esses fatores, geralmente negligenciados em espectroscopia Raman, se tornam bastantes significativos em nano-cristais, onde a relação entre volume e área superficial não pode ser desprezada.

3.2.8 - Espectroscopia Raman em Estruturas do Tipo Espinélio Cúbica

A proposta desse trabalho envolve a investigação estrutural de ferritas de nanopartículas magnéticas de $CoFe_2O_4$ e $MgFe_2O_4$. Como as propriedades elétricas e magnéticas desses materiais são diretamente influenciadas pela configuração de átomos ou íons, métodos de análise não-destrutivos são valiosas ferramentas de investigação. Em particular, a espectroscopia Raman, pode fornecer informações sobre a condição cristalina do material, pois, fenômenos como vacâncias, cátions em interstícios, fuga da estequiometria, pequenas distorções na rede cristalina, determinadas situações de crescimento do cristal, podem gerar diferentes espectros. Entretanto, esses efeitos dificultam um consenso sobre as características dos modos vibracionais observados nos espectros Raman, mas, pode-se determinar um intervalo de frequências onde cada modo se encontra no espectro.

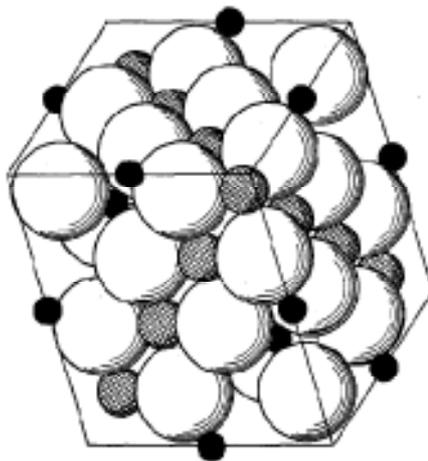


Figura 3-11 – Célula unitária de uma estrutura espinélio cúbica. As esferas grandes representam os átomos de oxigênio, as pequenas esferas negras representam os íons no sítio tetraédrico, e as esferas hachuradas representam os íons no sítio octaédrico (Verwey, et al., 1947).

Sabe-se que as ferritas de Cobalto e Magnésio possuem uma estrutura espinélio cúbica (Waldron, 1955). Essa estrutura, de acordo com a figura 3-11, pode ser descrita da seguinte forma: a célula unitária, com aresta de cerca de 8Å e 32 átomos de oxigênio, forma 64 sítios tetraédricos e 32 octaédricos, dentre os quais, somente oito tetraédricos (rotulados como sítios A) e 16 octaédricos (sítios B) são ocupados por íons metálicos. A estrutura pertence ao grupo espacial $O_h^7(Fd\bar{3}m)$ e os modos Raman para a fase cúbica são derivados das seguintes representações irredutíveis (White, et al., 1967):

$$\Gamma = A_{1g}(R) + E_g(R) + T_{1g} + 3T_{2g}(R) + 2A_{2u} + 5T_{1u}(IR) + 2T_{2u} \quad (3-51)$$

Aonde R e IR denotam atividades dos modos Raman e Infravermelho, respectivamente. Os tensores de polarizabilidade Raman para a simetria cúbica são representados por (Cotton, 1974):

$$A_{1g} \rightarrow \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix} \quad (3-52)$$

$$E_g \rightarrow \begin{bmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & -b & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & -2b \end{bmatrix} \quad (3-53)$$

$$T_{2g} \rightarrow \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3-54)$$

Esses modos normais são representados esquematicamente pela figura 3-12. Se considerarmos uma descrição aproximadamente molecular da estrutura espinélio, ou seja, cada sítio da estrutura, sítio A ou B, é considerado como uma molécula independente cujos modos de vibração normal podem ser tratados separadamente, a Teoria de Grupos nos leva à seguinte descrição dos modos normais de vibração (White, et al., 1967):

Tabela 1 - Modos Raman da estrutura espinélio cúbica

A_{1g}	Estiramento simétrico das ligações entre os átomos de oxigênio e o átomo de ferro ao longo da ligação Fe-O.
E_g e T_{2g}^3	Dobramento simétrico e assimétrico das ligações de oxigênio com relação ao ferro, respectivamente.
T_{2g}^2	Estiramento assimétrico dos átomos de ferro e oxigênio.
T_{2g}^1	Movimento de translação de todo o sítio

Em princípio, uma análise dos tensores Raman seria suficiente para determinar a origem de cada um dos modos vibracionais Raman observado no espectro, contudo, existem na literatura algumas controvérsias. De acordo com Shebanova e Lazor (Shebanova, et al., 2003), para a amostra de magnetita *bulk*, a posição dos cinco modos Raman ativos é: $668\text{ cm}^{-1}(A_{1g})$, $538\text{ cm}^{-1}(T_{2g}^2)$, $450\text{-}490\text{ cm}^{-1}(T_{2g}^3)$, $193\text{ cm}^{-1}(T_{2g}^1)$, e $306\text{ cm}^{-1}(E_g)$. Já Graves et al. (Graves, et al., 1988), diferentemente de Shebanova e Lazor, observaram seis picos Raman e atribuíram os modos localizados em 668 e 538 cm^{-1} a simetria A_{1g} . Enquanto Verble (Verble, 1974) além de observar apenas três modos ativos, atribuiu o modo localizado em 306 cm^{-1} à simetria T_{2g}^3 . Além disso, alguns autores afirmam que os modos observados são provenientes do sítio tetraédrico (White, et al., 1967), (Verble, 1974), e (Shebanova, et al., 2003). Enquanto outros dizem que as ferritas contendo simetrias tetraédricas são caracterizadas por uma banda A_{1g} bastante intensa na região entre $660 - 720\text{ cm}^{-1}$, enquanto que os modos de frequência mais baixa $460 - 640\text{ cm}^{-1}$ são causados por vibrações de estiramento no sítio octaédrico (Kreisel, et al., 1998). Apesar desta divergência, todos concordam que os modos Raman da mais alta frequência são devidos ao sítio tetraédrico.

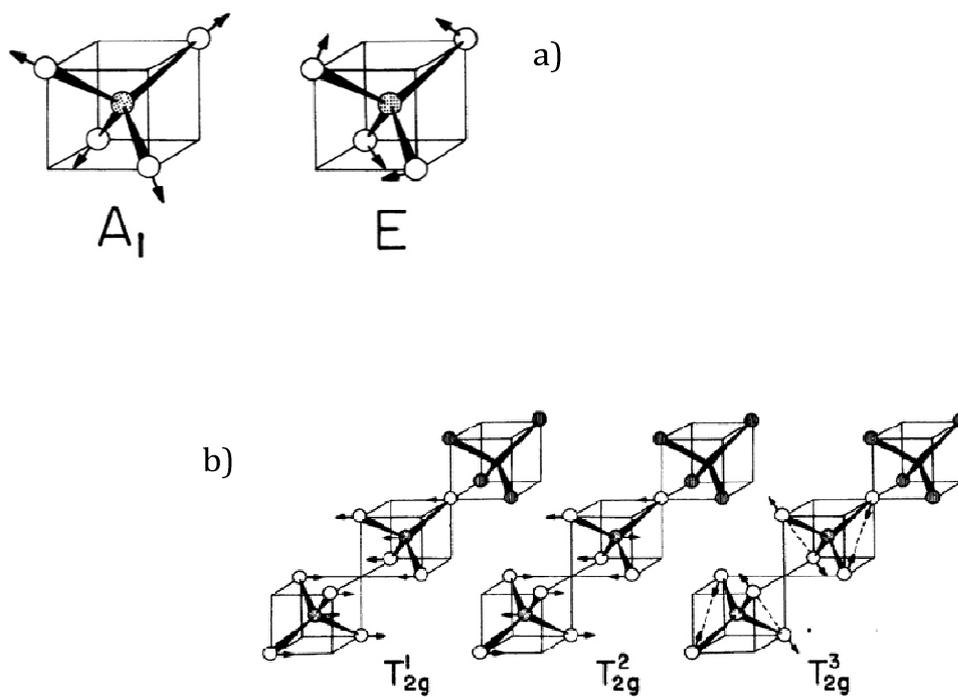


Figura 3-12 – Modos normais de vibração da estrutura espinélio cúbica. a) Modos A_{1g} e E_g . b) Modos T_{2g} .

3.3 - Raios-X

Nessa seção faremos alguns breves comentários sobre a Difração de Raios-X. A abordagem realizada será superficial por se tratar de uma técnica de apoio ao trabalho realizado. As principais referências utilizadas foram os clássicos de física do Estado Sólido: Ziman (Ziman, 1979) e Kittel (Kittel, 1996), além das notas de aula de Bleicher (Bleicher, et al., 2000)

3.3.1 - Pequeno histórico

A descoberta dos Raios-X se deu a partir de experimentos com os “tubos catódicos”, equipamentos exaustivamente utilizados em experimentos no final do século XIX. Esse equipamento consistia em um tubo de vidro, ligado a uma bomba de vácuo, onde era aplicada uma diferença de potencial entre dois terminais opostos, gerando uma corrente elétrica dentro do tubo. No final do século XIX, foi estabelecido que os raios provenientes do cátodo fossem absorvidos pela matéria e que a sua absorção era inversamente relacionada com a voltagem de aceleração. E mais: incidindo essa radiação em alguns cristais, era provocada a emissão de luz visível, chamada “fluorescência”. Em 1896, Thomson demonstrou que os raios provindos do cátodo eram compostos por pequenas partículas carregadas negativamente, tendo massa aproximadamente igual a 1/1800 do menor átomo, o Hidrogênio. Essa partícula passou a ser chamada de elétron, e teve sua carga absoluta ($1,609 \times 10^{-19}C$) medida por Robert Andrews Milikan (1868-1953) em 1910.

O físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) passou a estudar os chamados raios catódicos, nome utilizado na época para designar o fluxo de elétrons gerado no tubo em 1894, e no ano seguinte começou a observar a radiação que chamaria de “Raios-X”, por sua natureza desconhecida. Primeiramente, Röntgen verificou que um papel pintado com platino-cianeto de bário na mesma mesa do tubo fluorecia mesmo estando o tubo completamente envolto em papelão preto. A radiação tinha então propriedades semelhantes à da luz, mas não era possível que fosse esse tipo de radiação, já que o experimento havia sido feito com o tubo blindado. Mas depois que o cientista percebeu a sombra de um fio metálico sobre o papel fluorescente, Röntgen passou a pensar na radiação como uma forma de luz invisível.

Percebendo que se tratava de algo novo, a radiação passou a ser estudada exaustivamente por ele, e dessa forma descobriu-se suas principais propriedades, como a propagação em linha reta, daí formar sombras bem delimitadas, alta capacidade de penetração, indiferença a campos magnéticos e capacidade de impressionar chapas fotográficas. Tais propriedades ora aconteciam com a luz, ora com os raios catódicos. Tentativas de verificar reflexão, refração ou difração foram feitas, sem sucesso. Assim, Röntgen supôs que era algo diferente de todas as radiações conhecidas, chegando a sugerir que fossem ondas eletromagnéticas longitudinais.

Após o estudo da radiação, Röntgen publicou um trabalho sobre a nova radiação e enviou separatas do artigo para vários cientistas da época, acompanhado de algumas radiografias (ver figura 3-13).

Sua descoberta espalhou-se muito rapidamente, e a sua principal aplicação, a radiografia, passou a ser utilizada pelos hospitais, e, mais tarde, pelas indústrias em todo o mundo. Com seu feito, Röntgen foi premiado com o primeiro prêmio Nobel de Física.

Röntgen já havia verificado que ânodos de metais pesados emitiam Raios-x mais penetrantes que aqueles emitidos por ânodos de metais mais leves. O inglês Charles Glover Barkla (1877-1944) verificou que havia uma radiação característica para cada metal utilizado como alvo, o que foi explicado pelo modelo atômico de Bohr. Tal contribuição rendeu a Barkla o prêmio Nobel de Física em 1917.



Figura 3-13 – Radiografia feita por Röntgen em 1895, mostrando a mão de sua esposa (Bleicher, et al., 2000).

O estudo da difração dos raios-X em cristais se deu com o físico alemão Max von Laue (1879-1960) a partir de 1912, quando este cientista esteve discutindo aspectos da propagação da luz em cristais com Paul Peter Ewald (1888-1985), que estava desenvolvendo sua tese de doutorado sobre o assunto. Chamou a atenção de Laue o modelo teórico de Ewald para os cristais, que consistia em pequenos osciladores espaçados periodicamente em três dimensões, com distâncias da ordem de 10^{-8} cm.

Dos experimentos de Röntgen, Laue sabia que o comprimento de onda dos raios-x era dessa ordem. Logo, um cristal serviria como uma grade ideal para a difração dos raios-x. Experimentos foram feitos para detectar o fenômeno, e em 1912 Laue conseguiu obter o primeiro diagrama de difração, utilizando o sulfato de cobre. Aplicando seus conhecimentos sobre a difração da luz por grades de uma e duas dimensões, Laue formulou uma teoria de difração de raios-x para estruturas tridimensionais (cristais), obtendo assim o prêmio Nobel de Física em 1912.

3.3.2 - O fenômeno da difração de Raios-X

O espalhamento e a conseqüente difração de raios-X é um processo que pode ser analisado em diferentes níveis. No mais básico deles, há o espalhamento de Raios-X por um elétron. Esse espalhamento pode ser coerente ou incoerente. No espalhamento coerente, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente. Trata-se de uma colisão elástica. No espalhamento incoerente, a onda espalhada não tem direção definida. Ela não mantém a fase nem a energia (Efeito Compton). A colisão é inelástica, e a energia referente à diferença entre a onda incidente e a onda espalhada traduz-se em ganho de temperatura (vibração do átomo).

Quando os Raios-X atingem os átomos de um sólido eles são espalhados pelas suas camadas eletrônicas, e se o sólido tem uma estrutura periódica ordenada ocorrerá uma interferência das ondas difratadas. A condição para que haja um pico na radiação espalhada é dada por:

$$\lambda n = 2d \sin \theta \quad (3-55)$$

Onde n é um número inteiro, λ o comprimento de onda dos Raios-X incidente, θ o ângulo entre a direção do feixe incidente e o plano de átomos espalhados e d a distância entre os planos da rede cristalina. Essa equação é conhecida como a Lei de Bragg.

Em um experimento de difração simples, a amostra é girada em relação à direção do feixe incidente, e o ângulo é varrido até que a Equação (3-55) seja satisfeita. Os picos dos espectros são então indexados de acordo com o conjunto de planos que os geram. Considerando que o padrão do difratograma de um sólido cristalino é função da sua estrutura cristalina, então é possível determinar os parâmetros do seu retículo $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ da célula unitária, desde que se disponha de informações referentes ao sistema cristalino, grupo espacial, índices de Miller $[hkl]$, e distâncias interplanares.

Partículas com dimensões nanométricas podem apresentar intensidades difratadas para valores de 2θ , entre valores superiores e inferiores em relação ao ângulo de Bragg, provocando um efeito de alargamento dos picos proporcionalmente ao tamanho das partículas. Tal fato deve-se ao menor número de planos que difratam os raios-X em função das pequenas dimensões dos cristais, permitindo, assim, que a difração para valores de comprimento de onda um pouco superior e inferior de λ . Utilizando-se os difratogramas obtém-se um valor aproximado e de forma indireta do tamanho das nanopartículas através da Relação de Scherer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (3-56)$$

Onde λ é o comprimento de onda utilizado, θ é o ângulo do pico mais intenso, neste caso equivalendo à difração dos planos $[311]$ da estrutura espinélio. Ainda é

necessário um difratograma de uma amostra de referência (silício monocristalino, por exemplo). Considerando a largura a meia altura efetiva, B é dado por:

$$B^2 = B_{AM}^2 - B_{Si}^2 \quad (3-57)$$

Onde os parâmetros B_{AM}^2 e B_{Si}^2 são as larguras a meia altura dos picos mais intensos da amostra e do silício, respectivamente. O difratograma da amostra de referência visa retirar as contribuições das características instrumentais do difratômetro e os erros intrínsecos associados às medidas da largura do pico. Para se determinar o diâmetro médio das partículas a partir da técnica de DRX pela relação de Scherer (3-56) considera-se que, apesar da baixa dimensão do material, a cristalinidade é mantida. Ou seja, o mesmo espaçamento interplanar é encontrado para um conjunto de planos $[h, k, l]$. Se essa distância não é mantida os picos de difração sofrem um alargamento indicando, além da pequena dimensão do material, uma baixa qualidade cristalina (Berkovski, et al., 1996).

Capítulo 4 - Procedimentos Experimentais

Nesse capítulo fazemos uma breve descrição sobre o aparato experimental e o processo de síntese das nanopartículas utilizados ao longo desse trabalho.

4.1 - Difração de Raios-X

Os difratogramas de Raios-X (DRX) das amostras de ferrita de Cobalto e de Magnésio foram realizados em um difratômetro modelo Shimadzu (XRD-6000) no intervalo de 20-80° na configuração $\theta - 2\theta$, usando a linha K_α (1,5406 Å) de um tubo de *Cu*. Para essa parte do trabalho, as medidas foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás pelo Professor Dr. Adolfo Franco Júnior. Os padrões de Raios-X permitiram o cálculo do diâmetro médio das partículas e do parâmetro de rede das mesmas. Esses dados são colocados nas Tabela 2 e Tabela 3 ao fim desse capítulo.

4.2 - Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Micro-Raman apresentadas nesse trabalho foram realizadas em um espectrômetro triplo Jobin-Yvon, modelo T64000, em configuração subtrativa utilizando um microscópio óptico (objetiva 50X - *spot* em torno de 5 μm). O sinal Raman foi detectado utilizando um detector CCD refrigerado com nitrogênio

líquido. A excitação da amostra foi realizada através de um laser de íon Argônio Coherent CW (*continuous wave*) sintonizado na linha 514,5 nm com potência de 0,2 mW sobre a amostra. Todos os espectros foram obtidos a temperatura ambiente (figura 4-1).

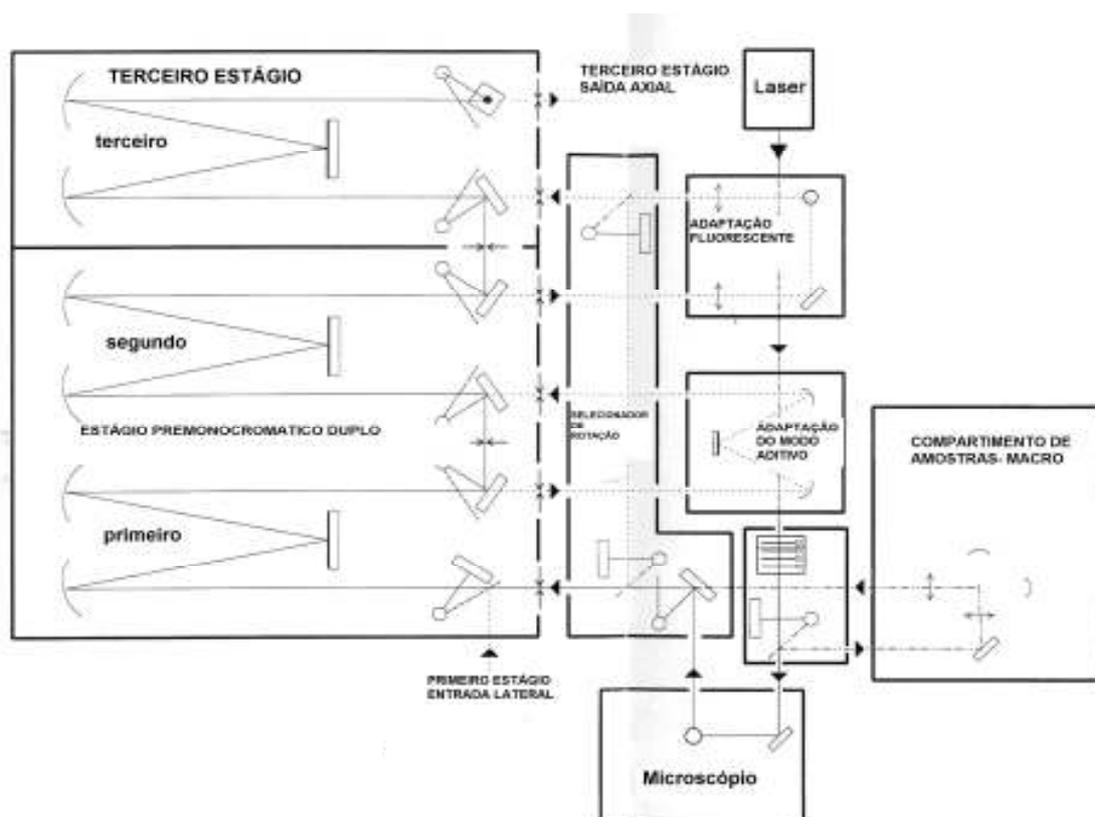


Figura 4-1 – Diagrama esquemático do espectrômetro Raman Jobin Yvon T64000.

4.3 - Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos na geometria de transmissão, usando uma fonte de ^{57}Co numa matriz de Ródio (Rh), a temperatura ambiente e a 77K. O sistema

de velocidade foi calibrado com uma folha fina de *Fe* e os espectros foram ajustados por critérios de mínimos quadrados e por uma combinação de linhas Lorentzianas.

4.4 - Descrição da Síntese

As sínteses das nanopartículas de Cobalto e Magnésio foram realizadas pelo Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior, na Universidade Católica de Goiás, utilizando o método de reação de combustão. Nesse processo foram utilizados como reagentes oxidantes os nitratos $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, como fonte de cátions, e como agente redutor (combustível), a uréia. Todos os reagentes usados possuem alto grau de pureza, sendo produzidos pelas indústrias Merk, Darmstadt, e FRG. Os reagentes, juntamente com o combustível, foram pesados, colocados em uma cápsula de porcelana e submetidos ao aquecimento direto em uma placa aquecedora. Essa placa foi mantida aquecida sob uma temperatura de cerca de 400 °C, onde ocorreu a evaporação da água, liberação de gases e a conseqüente combustão (ignição). É importante salientar que não houve controle sobre a atmosfera durante o processo de crescimento das amostras.

Tendo em vista o grande número de amostras, as mesmas foram rotuladas de acordo com a quantidade de metal divalente introduzida (*x*), esses dados são colocados nas Tabelas Tabela 2 e Tabela 3.

Tabela 2 – Nomenclatura, diâmetro, e parâmetro de rede das amostras de $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ obtidos por difração de Raios-X.

Amostra de $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$	Quantidade de Cobalto Substitucional (x)	Diâmetro Médio (nm)	Parâmetro de Rede (Å)
1	0,05	35	8,372
2	0,2	37	8,377
3	0,4	42	8,381
4	0,6	46	8,383
5	0,8	58	8,388
6	1,0	54	8,395
7	1,2	45	8,396
8	1,4	58	8,394
9	1,6	67	8,394

Tabela 3 - Nomenclatura, diâmetro, e parâmetro de rede das amostras de $\text{Mg}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ obtidos por difração de Raios-X.

Amostra de $\text{Mg}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$	Quantidade de Magnésio Substitucional (x)	Diâmetro Médio (nm)	Parâmetro de Rede (Å)
1	0,5	40	8,373
2	0,8	42	8,379
3	0,9	43	8,387
4	1,0	41	8,386
5	1,1	44	8,381
6	1,5	50	8,379

Capítulo 5 - Resultados e Discussões

5.1 - A influência da população de cobalto nas propriedades estruturais de $Co_xFe_{(3-x)}O_4$ - (Nakagomi, et al., 2007).

Nanopartículas de ferrita de $Co_xFe_{(3-x)}O_4$, com x variando entre 0,05 e 1,6, foram crescidas pelo método de reação de combustão (Júnior, et al., 2007) e analisadas utilizando Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, e Espectroscopia Mössbauer.

A figura 5-1 mostra os espectros de DRX das amostras. Revelando que possuem estrutura do tipo espinélio cúbica do grupo espacial ($Fd\bar{3}m$), em concordância com o esperado para a ferrita de cobalto. Os espectros de DRX indicam que o diâmetro médio das nanopartículas aumenta linearmente em função de x (ver figura 5-2), variando de 35 nm ($x = 0,05$) até 67 nm ($x = 1,6$). No intervalo de $x = 0,05$ (8,372 Å) até $x = 1,0$ (8,395 Å) um aumento linear do parâmetro de rede também foi observado (figura 5-3). Esse comportamento está em concordância com os resultados de Sileo et al. (Sileo, et al., 2006). Para valores superiores a $x = 1,0$, o parâmetro de rede permanece praticamente constante. É importante observar que para as amostras com $x = 0,05, 0,2$ e $0,4$, os difratogramas revelaram a presença de uma segunda fase, hematita ($\alpha-Fe_2O_3$), que desaparece para valores de $x > 0,4$.

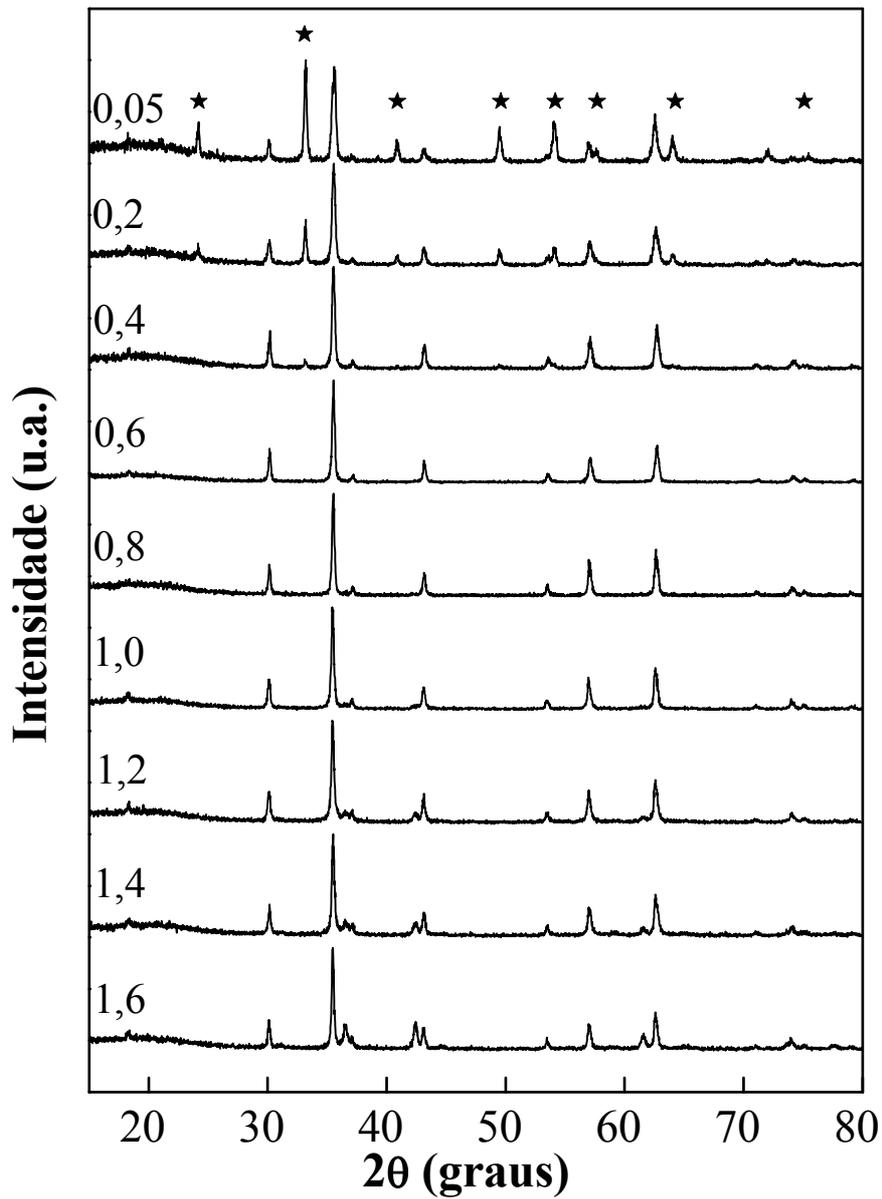


Figura 5-1 - Espectros de Raios-X das amostras de $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ com x variando entre 0,05 e 1,6. Os símbolos (\star) indicam os picos que são característicos da fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

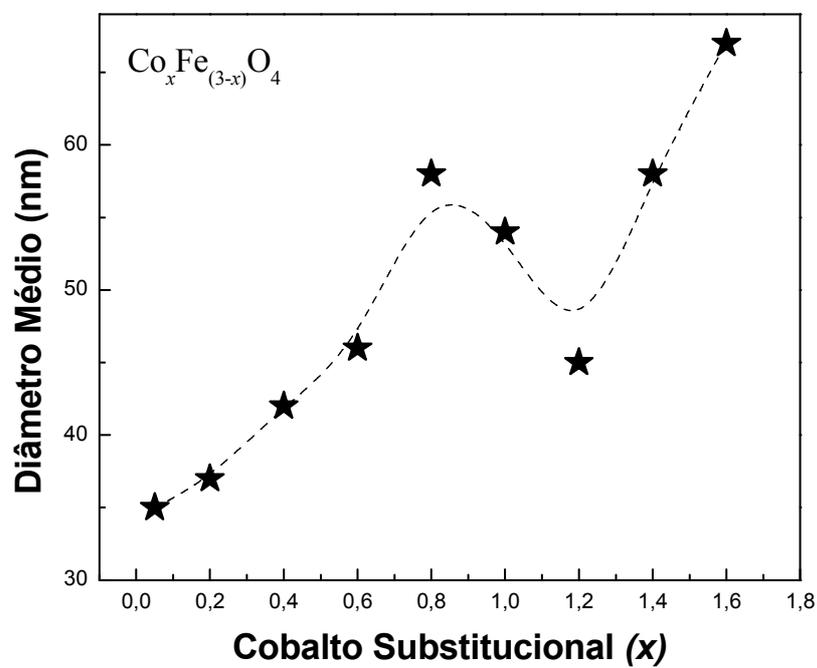


Figura 5-2 – Diâmetro médio das amostras de $Co_xFe_{(3-x)}O_4$ com x variando entre 0,05 e 1,6. A linha tracejada serve apenas de guia.

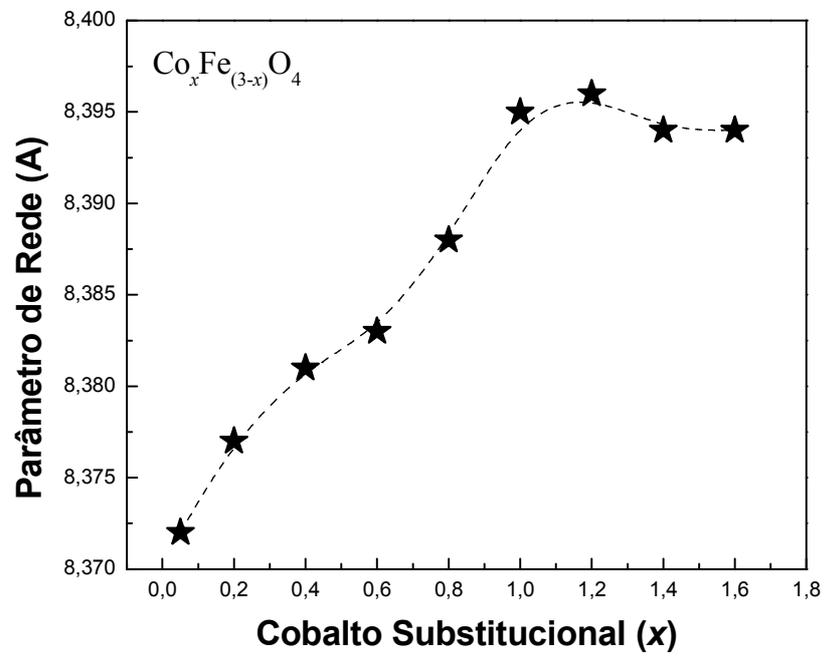


Figura 5-3 – Parâmetro de rede das amostras de $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ com x variando entre 0,05 e 1,6. A linha tracejada serve apenas de guia.

A figura 5-4 mostra os espectros Raman, realizados a temperatura ambiente, de todas as amostras sintetizadas. Para comparação foi incluído o espectro Raman da hematita *bulk*. A fim de evitar uma possível degradação das amostras, a potência de excitação do laser foi mantida em 0,2 mW (Melo, 2004). Com o objetivo de investigar as propriedades estruturais das nanopartículas os espectros Raman foram realizados na região de 150 a 800 cm^{-1} . Foi observado que os modos vibracionais encontrados nesta região possuem assinaturas consistentes com os modos vibracionais Raman para a estrutura cristalina típica da ferrita de cobalto. Contudo, para $x \leq 0,4$, os espectros Raman evidenciaram além dos modos Raman característico da ferrita de cobalto, modos vibracionais típicos da hematita, concordando com as medidas de DRX. Para uma melhor análise dos dados Raman todos os espectros foram ajustados (*fitting*) com curvas do tipo Lorentziana. Como resultado foi observado a presença de cinco estruturas localizadas em torno de 300, 470, 530, 650, e 690 cm^{-1} . Essas bandas Raman foram nomeadas de acordo com os modos de simetria previstos para a estrutura espinélio cúbica do grupo espacial ($Fd\bar{3}m$). Apesar da controvérsia a respeito da origem dos modos vibracionais Raman em estruturas do tipo espinélio (ver discussão na seção 3.2.8 -) nesse trabalho foi considerado, de acordo com os trabalhos de Shebanova (Shebanova, et al., 2003) e Kreisel (Kreisel, et al., 1999), que os dois modos vibracionais de mais alta energia (650 e 690 cm^{-1}) têm suas origens associadas às vibrações do tipo metal-oxigênio no sítio tetraédrico (sítio-A). O pico Raman localizado em 470 cm^{-1} foi atribuído a vibrações no sítio octaédrico, sítio B. Salientamos que a fase hematita também foi levada em consideração durante o processo de ajuste das curvas.

A figura 5-5 mostra o comportamento dos modos Raman de mais altas frequências (ou energias) em função do valor de x , cujas posições são 470, 650 e

690 cm^{-1} . Os modos Raman, atribuídos à fase ferrita de cobalto, são mostrados no lado esquerdo da figura enquanto que os modos relacionados à fase hematita são mostrados no lado direito. Como a fase hematita ocorre apenas para valores de $x \leq 0,4$, o eixo horizontal no lado direito da figura limita-se a esse intervalo. Os modos Raman para a hematita tipo *bulk* são mostrados em $x = 0$. Pode-se observar na figura 5-5 que para os modos de mais altas frequências (650 e 690 cm^{-1}) existe um forte decréscimo dos valores de energia no intervalo $x \leq 0,4$, onde foi observada a presença de hematita. Para valores de $x > 0,6$, os modos Raman permanecem praticamente constantes. Esse último resultado é consistente com um estudo apresentado por Lee et al. (Lee, et al., 1995), onde não foi observado qualquer variação de energia dos modos vibracionais de mais alta energia para a ferrita de $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ no intervalo de $0,6 \leq x \leq 1,2$.

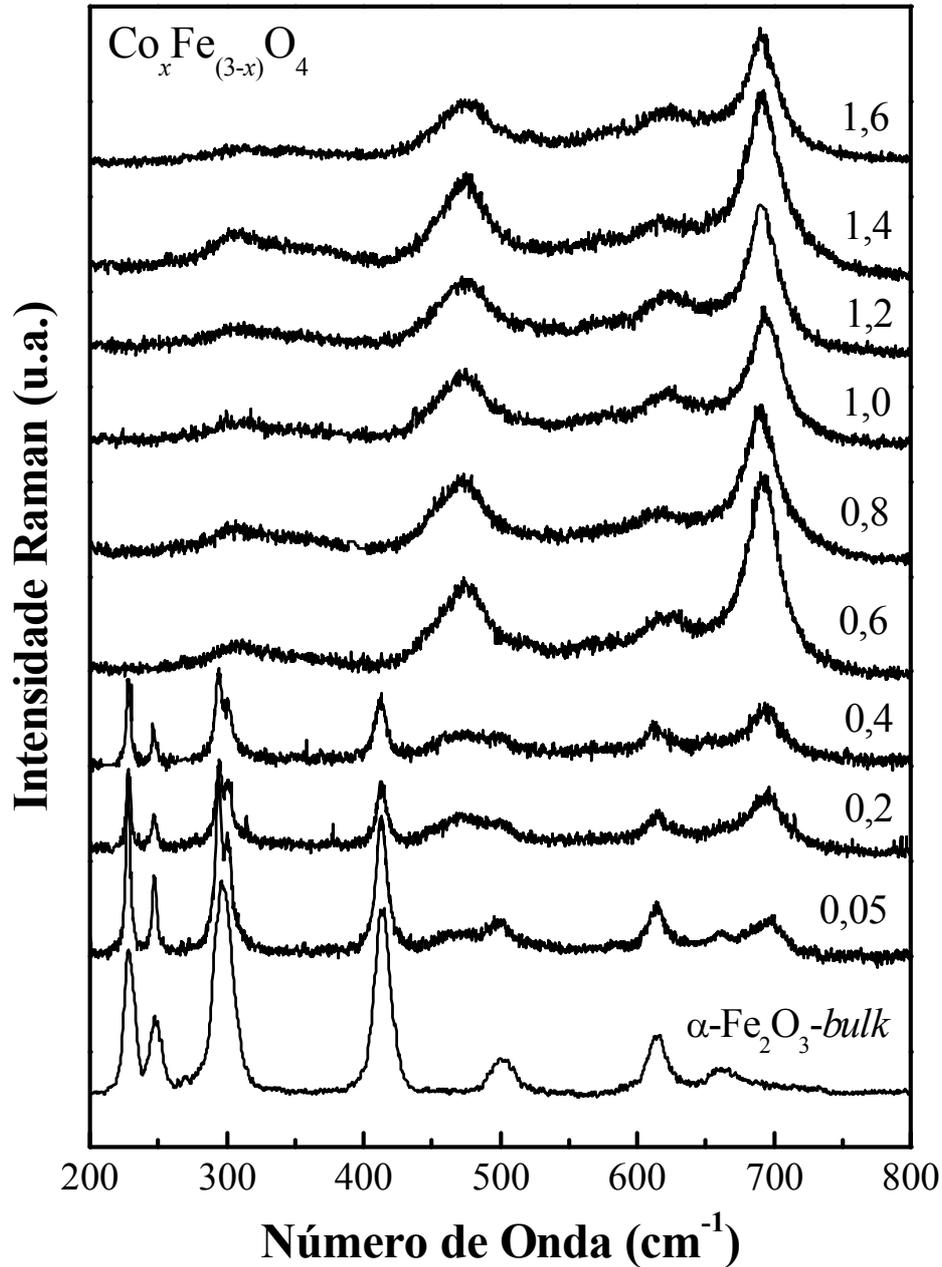


Figura 5-4 - Espectros Raman, obtidos em temperatura ambiente, das amostras de $Co_xFe_{(3-x)}O_4$ com x variando entre 0,05 e 1,6. O espectro Raman da hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) é mostrado na parte inferior da figura

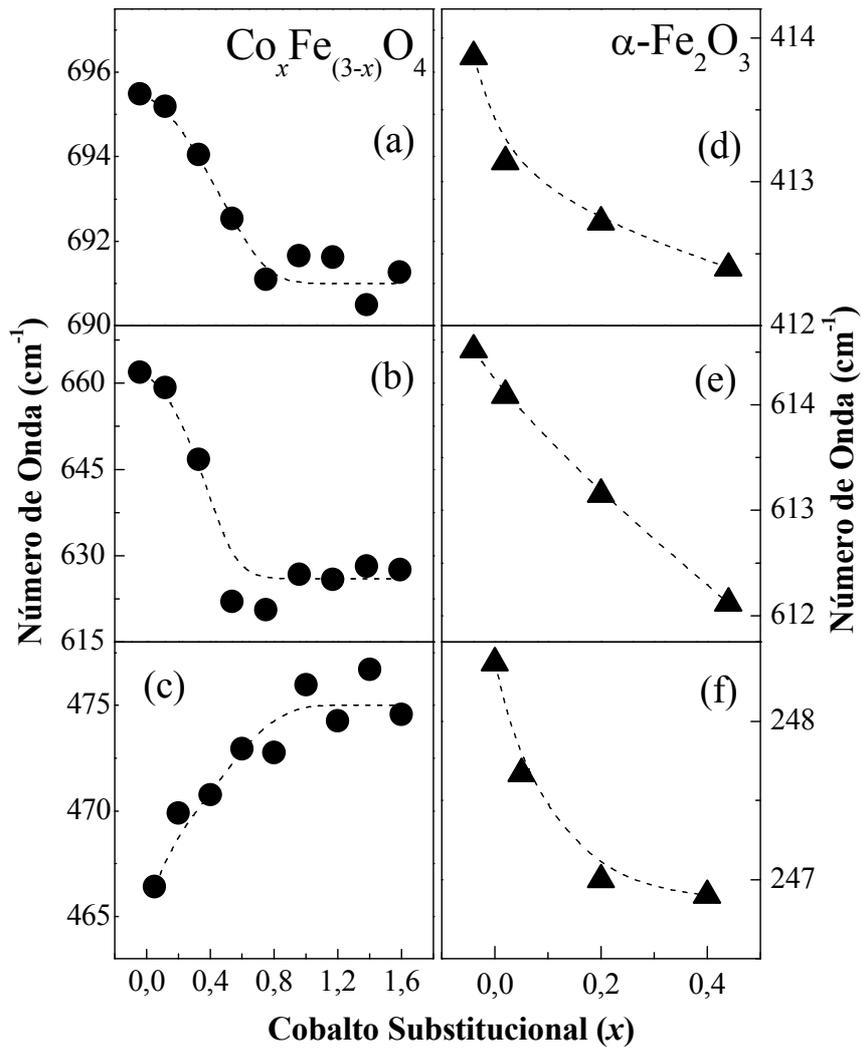


Figura 5-5 - Posição do pico Raman em função da concentração de Cobalto substitucional. (a), (b), e (c) referem-se à ferrita de cobalto $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ enquanto (d), (e), e (f) à hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). As linhas tracejadas servem apenas de guia.

Os espectros Mössbauer, realizados à temperatura de 77K, são mostrados na figura 5-6. Cada espectro corresponde a um valor de x entre 0,05 e 1,6. Pode-se observar uma mudança contínua dos espectros em função da quantidade de Cobalto substitucional (x). Para investigar o efeito da variação da quantidade de Cobalto substitucional, os espectros Mössbauer foram ajustados com uma combinação de sextetos. O procedimento de ajuste para as amostras com $x \leq 0,4$ foi realizado utilizando três sextetos bem definidos. O primeiro e segundo sextetos foram atribuídos aos Fe^{3+} localizados nos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura espinélio. O terceiro sexteto foi atribuído aos Fe^{3+} da fase hematita, em concordância com os resultados de DRX e Raman. A partir das áreas espectrais dos subespectros Mössbauer estimou-se que a porcentagem da fase hematita para as amostras com $x = 0,05, 0,2,$ e $0,4$ é de 22%, 17%, e 10%, respectivamente. Para valores de $x > 0,4$, espectros Mössbauer foram ajustados com apenas dois sextetos bem definidos, atribuídos aos Fe^{3+} nos sítios A e B. Através dos ajustes, as populações de Co e Fe associados a cada sítio da estrutura (sítio A e sítio B) foram determinadas. O comportamento dos parâmetros hiperfinos pode ser visto na figura 5-7.

Diferentemente do trabalho de Sorescu et al. (Sorescu, et al., 2002) que analisaram um conjunto de amostras crescidas pelo método hidrotérmico e concluíram que os Co^{2+} ocupam preferencialmente os sítios octaédricos, nossos resultados indicam que os Co^{2+} ocupam, na verdade, ambos os sítios, sendo que a ocupação aumenta linearmente em função da quantidade de Cobalto incorporado (ver figura 5-7(d)). A aparente preferência pela ocupação dos sítios octaédricos, como sugerido pelos dados mostrados na figura 5-7(d), pode ser explicados pelo simples fato de que os sítios octaédricos comportam duas vezes mais íons metálicos que os sítios tetraédricos.

Entretanto, apesar da tendência de ocupação de ambos os sítios, as figuras 5-7(c), 5-7(e), e 5-7(f) mostram que os sítios tetraédricos são os mais afetados, principalmente para pequenos valores de x . Pode-se observar que os valores do campo hiperfino magnético para os sítios B são praticamente constantes, como pode ser visto na figura 5-7(c). Enquanto que os valores de campo hiperfino para o sítio A aumentam linearmente até $x = 1,0$, e para $x > 1,0$, esses valores permanecem constantes. Os valores de interação de quadrupolo elétrico (QS: *quadrupole splitting*) associados aos dois sítios são praticamente nulos para $x \geq 0,8$ (figura 5-7(f)). Isso significa que a simetria cúbica dos íons de oxigênio em torno dos Fe^{3+} não é alterada, entretanto, para valores de $x < 0,8$, a variação de QS indica que a simetria cúbica dos íons de oxigênio foi perdida. Para $x < 0,6$, os valores negativos de QS associados ao sítio A, e juntamente com os valores positivos de QS associados ao sítio B (ver figura 5-7(e)), sugerem que existe uma compressão de uma sub-rede e simultaneamente, uma expansão da outra.

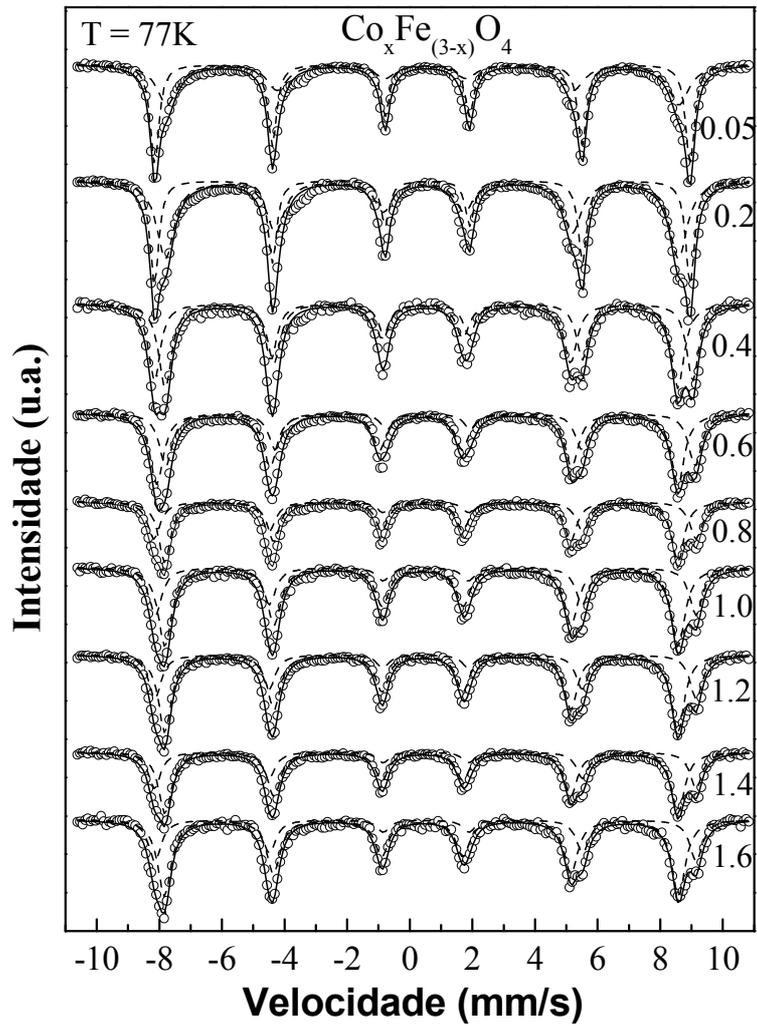


Figura 5-6 - Espectros Mössbauer das amostras de ferrita de cobalto $Co_xFe_{(3-x)}O_4$ com x variando entre 0,05 e 1,6. As medidas foram realizadas à temperatura de 77 K.

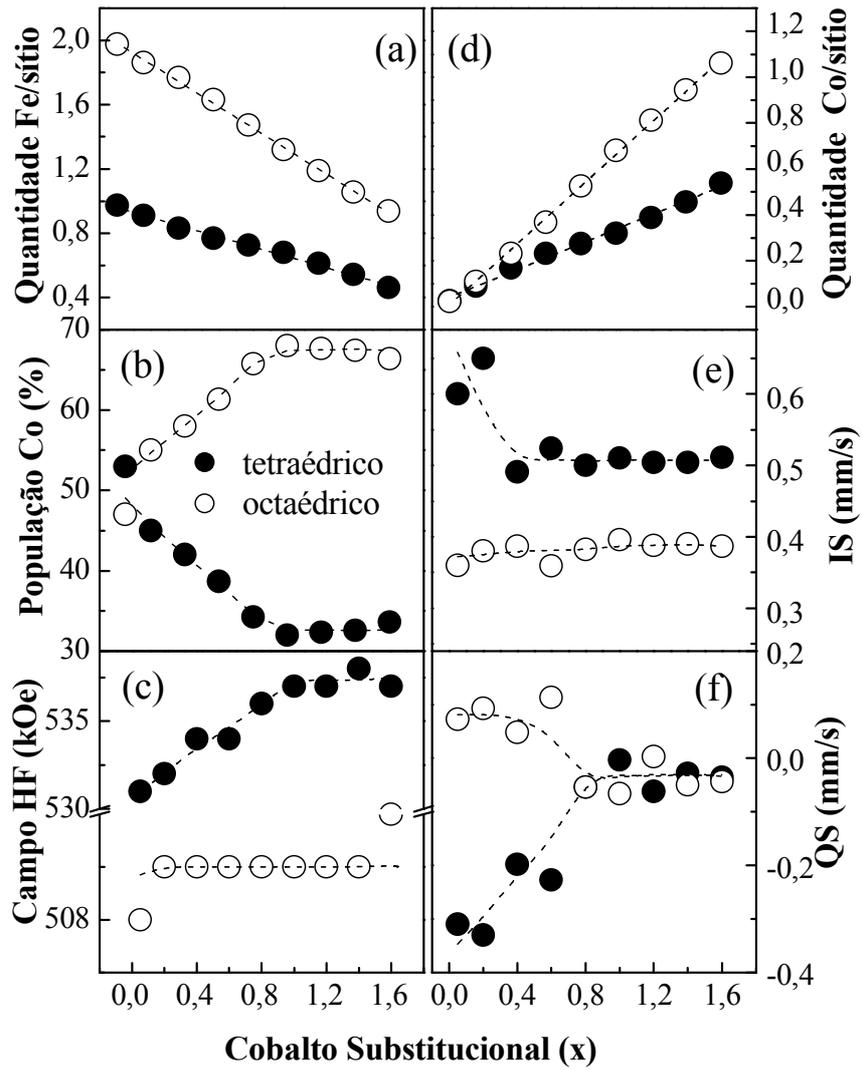


Figura 5-7 – Dados referentes à estruturas hiperfinas para as amostras de ferrita de cobalto $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ com x variando entre 0,05 e 1,6.

A quebra local da simetria para $x < 0,4$ pode ser explicada considerando simplesmente que a fase hematita forma uma casca ou camada em torno do caroço das nanopartículas de ferrita de cobalto. Como as estruturas cristalinas e conseqüentemente os parâmetros de rede das duas fases são distintos, é fácil admitir que a interface caroço/casca está altamente deformada (*strained*) sendo essa deformação máxima para $x = 0,05$. Portanto, a tensão interfacial resultante depende diretamente da razão entre a espessura da casca de hematita e o diâmetro do caroço das nanopartículas de $Co_xFe_{(3-x)}O_4$. Nossos dados mostram que o diâmetro da nanopartícula aumenta em função de x enquanto a espessura da casca de hematita decresce. Para $x > 0,4$, a fase hematita desaparece completamente. Assim, a espessura da casca de hematita relaciona-se de forma direta com a deformação interfacial, ou seja, quanto menor o valor de x , maior será a espessura da camada de hematita e, portanto maior será a deformação interfacial. Como os modos Raman associados à casca de hematita se deslocam para valores menores de número de onda, em relação aos valores da hematita *bulk*, isso significa, de acordo com Massey e colaboradores (Massey, et al., 1990), que essa camada está submetida a uma tensão de estiramento (*tensile stress*). Conseqüentemente, a casca externa do caroço das nanopartículas de ferrita de cobalto, que está em contato direto com a hematita, está sujeita a uma tensão compressiva ($x \leq 0,4$), resultando no deslocamento dos modos Raman para valores mais altos de energia com relação ao material não tensionado ($x > 0,6$). A observação experimental para essa hipótese pode ser vista no comportamento dos sítios tetraédricos, como mostrado nas figuras 5-5(a) e 5-5(b). O modelo de interface caroço/casca altamente tensionada também explica os valores negativos de QS para o sítio A e o decréscimo do campo hiperfino no intervalo de $x \leq 0,4$. Além disso, o deslocamento Raman para valores menores de energia (quando x decresce), conforme observado para o sítio B (ver 5-5(c)), sugere que o sítios

octaédrico está sendo comprimido, pelo menos ao longo de uma direção, resultando em valores positivos de QS, como observado (ver figura 5-7(f)).

A deformação expansiva para o sítio A e compressiva para o sítio B, quando x decresce, pode ser explicada considerando as distâncias entre os cátions metálicos (*Fe-Co*) na fase ferrita de cobalto (caroço) e a distância entre oxigênios adjacentes da fase hematita (casca). A distância (*Fe-Co*) no sítio A é maior que a distância entre oxigênios adjacentes na estrutura cristalina da hematita. Portanto, na interface hematita e ferrita, as ligações de oxigênio e cátions do sítio A dá origem a uma tensão compressiva para esse sítio. Por outro lado, a distância entre oxigênios adjacentes na hematita é menor que a distância entre os cátions de ferrita de cobalto do sítio B, resultando em um estresse expansivo para esse sítio.

5.2 - Investigação por Espectroscopia Raman da Distribuição de Cátions em Nanopartículas de $Mg_xFe_{3-x}O_4$

De forma semelhante ao realizado para a ferrita de cobalto, nanopartículas de ferrita de $Mg_xFe_{(3-x)}O_4$ com x variando entre 0,5 e 1,5, sintetizadas pelo método de reação de combustão foram também analisadas utilizando a Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia Raman, e Espectroscopia Mössbauer. A fim de determinar a estrutura cristalina, o parâmetro de rede, e o tamanho médio das nanopartículas de todas as amostras ($Mg_xFe_{(3-x)}O_4$) ($0,5 \leq x \leq 1,5$) usadas neste trabalho foram investigadas por DRX. A figura 5-9 mostra os espectros de DRX obtidos destes experimentos. A partir da análise dos padrões de DRX foi encontrado que as amostras apresentaram uma fase única característica da estrutura espinélio cúbica com grupo espacial ($Fd\bar{3}m$), em concordância com a rotina de síntese empregada. A única exceção foi para $x = 0,5$, seu espectro de Raios-X mostrou traços de hematita ($\alpha-Fe_2O_3$). Além disso, os dados de Raios-X, como mostrado na figura 5-10, mostraram que o tamanho médio das nanopartículas praticamente não depende da quantidade de magnésio substitucional (x), permanecendo entre $(40 \pm 4) nm$ para $(Mg_{0,5}Fe_{2,5}O_4)$ e $(50 \pm 4) nm$ para $(Mg_{1,5}Fe_{1,5}O_4)$. Esses valores são levemente divergentes aos obtidos por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM: *Transmission Electronic Microscopy*) que para essas mesmas amostras foi de $(45 \pm 8) nm$ e $(48 \pm 8) nm$, respectivamente (Júnior, et al., 2008).

A figura 5-8 mostra uma micrografia de TEM para $x = 1,0$, ($MgFe_2O_4$), demonstrando que a amostra consiste de um aglomerado de nanopartículas de formato irregular, mas aproximadamente esféricas. A figura 5-11 mostra a variação do

parâmetro de rede em função da quantidade de magnésio substitucional x . Note que no intervalo entre $x = 0,5$ e $x = 1,0$ existe um aumento do parâmetro de rede com a quantidade de magnésio. Para valores de $x > 1,0$, o parâmetro de rede permanece constante. Esse comportamento mostra um desvio da Lei de Vegard, que prevê o encolhimento da rede em função da quantidade de magnésio. Uma explicação para esse fato seria a presença de íons de Mg^{2+} tanto no sítio tetraédrico quanto no octaédrico da estrutura cristalina (Sileo, et al., 2006). Além disso, comportamentos não-lineares têm sido reportados para estruturas que não são completamente inversas ou diretas. (Kahn, et al., 1982) e (Pandit, et al., 2003).

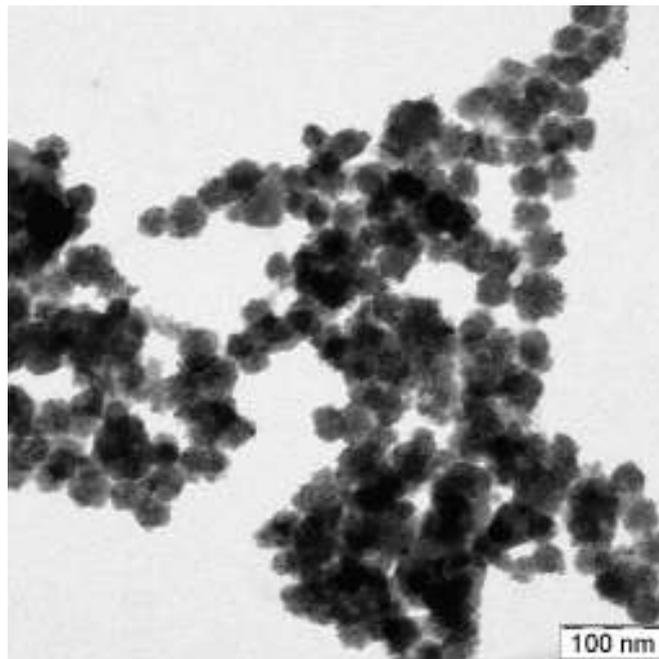


Figura 5-8 - Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra $MgFe_2O_4$ (Júnior, et al., 2008).

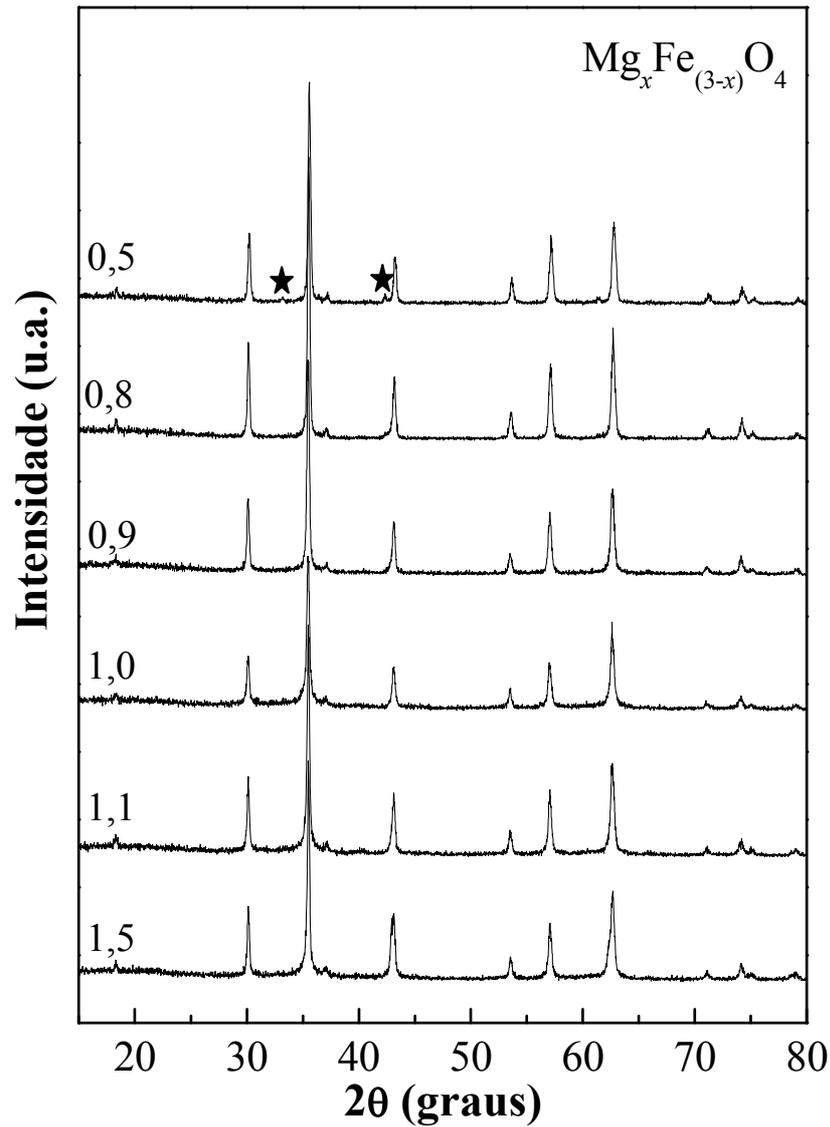


Figura 5-9 - Espectros de Raios-X das amostras de ferrita de $Mg_xFe_{(3-x)}O_4$ com x variando entre 0,5 e 1,5. Os símbolos (★) indicam os picos que são característicos da fase hematita ($\alpha-Fe_2O_3$).

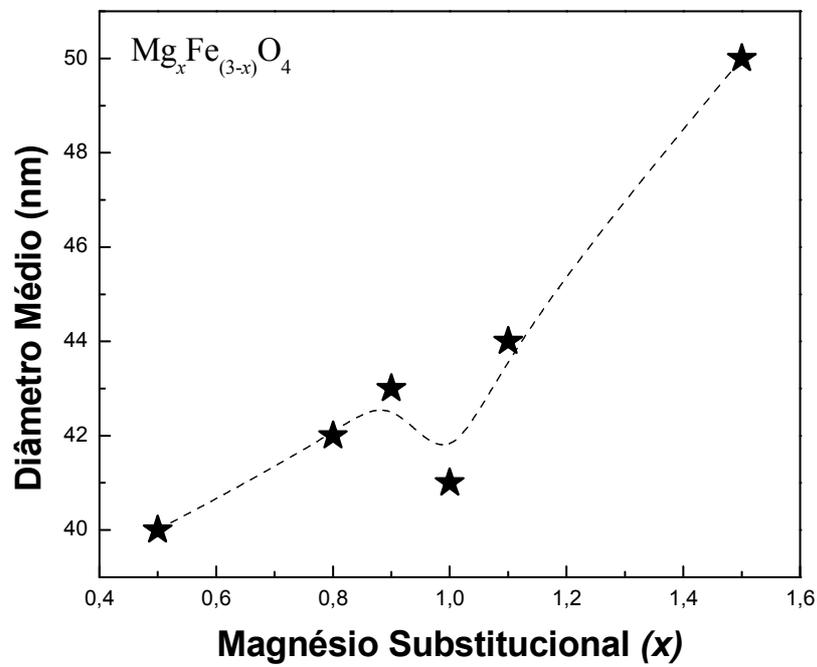


Figura 5-10 - Diâmetro médio das amostras de $Mg_xFe_{(3-x)}O_4$ com x variando entre 0,5 e 1,5. A linha tracejada serve apenas de guia.

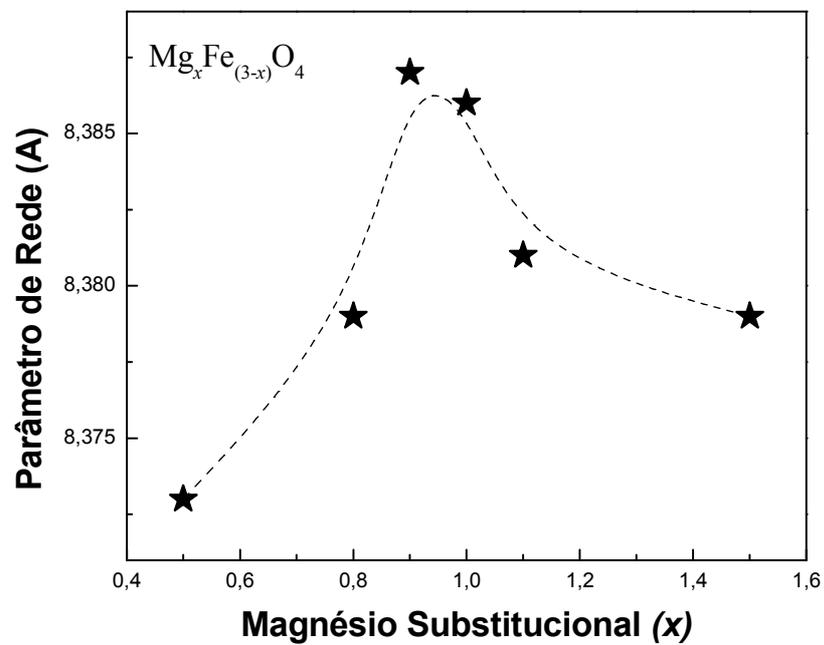


Figura 5-11 - Parâmetro de rede das amostras de $Mg_xFe_{(3-x)}O_4$ com x variando entre 0,5 e 1,5. A linha tracejada serve apenas de guia.

Os espectros Mössbauer das amostras de $Mg_xFe_{(3-x)}O_4$ são mostrados na figura 5-12. As medidas foram realizadas à temperatura de 77 K. Para investigar o efeito de x , todos os espectros foram ajustados com uma combinação de sextetos. Para as amostras $x = 0,8, 1,0, 1,1$ e $1,5$ o ajuste foi realizado com apenas dois sextetos, enquanto que para as amostras $x = 0,5$ e $0,9$ o ajuste foi realizado com três sextetos. O primeiro e segundo sextetos foram atribuídos aos Fe^{3+} localizados nos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura espinélio. Apesar dos dados de DRX mostrar a presença de uma segunda fase somente para a amostra com $x = 0,5$, o terceiro sexteto, mesmo com intensidade muito baixa, sugere a presença da fase hematita também na amostra com $x = 0,9$. Para o ajuste da amostra $x = 1,5$ e $1,1$ foi necessário adicionar um dubleto. Como todas as amostras possuem tamanhos médios semelhantes, esses dubletos podem estar associados com a dispersão de tamanho dessas amostras. Considerando apenas os dados obtidos a partir dos ajustes dos espectros Mössbauer, obtivemos a quantidade de Mg e Fe de cada sítio (A e B) em função da quantidade de Mg substitucional (figura 5-13).

Os dados Mössbauer mostram que para $x = 0,5$ (figura 5-13(a)) a população de Mg é inteiramente distribuída nos sítios octaédricos. Quando x aumenta, os íons de magnésio começam a ocupar ambos os sítios, entretanto a ocupação dos sítios octaédricos é pelo menos duas vezes maior que a ocupação dos sítios tetraédricos. O decréscimo populacional de íons de ferro também segue a mesma tendência (figura 5-13(b)). A figura 5-13(c) mostra que inicialmente para pequenos valores de x , as amostras apresentam uma distribuição iônica do tipo espinélio mista e essa distribuição tende para uma distribuição do tipo inversa conforme os valores de x vão aumentando. Esse comportamento é inteiramente oposto ao observado para a ferrita de cobalto quando a quantidade de cobalto substitucional cresce.

Da figura 5-13(d), verifica-se que o aumento da quantidade de Mg introduzido na estrutura cristalina das amostras de $Mg_xFe_{(3-x)}O_4$ causa um decréscimo do campo hiperfino. Esse comportamento pode ser explicado considerando que o padrão hiperfino para os sítios A e B é determinado pelas interações de supertroca entre os íons metálicos via oxigênio. De acordo com o modelo de Sawatzky et al. (Sawatzky, et al., 1969), que leva em conta as diferentes distribuições iônicas na primeira vizinhança dos íons de Fe , o campo molecular devido às interações de primeiros vizinhos pode ser descrito em termos das integrais de troca J . Por exemplo, os íons de Fe no sítio B estão cercados por seis íons de oxigênio, que por sua vez estão ligados a seis íons metálicos presentes nos sítios A ($Fe-O_6-M_6^{1,2}$, com $M^1 = Mg$ e $M^2 = Fe$). Já os íons de Fe dos sítios A estão cercado por 12 íons metálicos do sítio B, como seus vizinhos mais próximos ($Fe-O_4-M_{12}^{1,2}$). Assim, para o caso do sítio B, o campo hiperfino pode ser descrito como (Sawatzky, et al., 1969):

$$H(B) = 2J_1 n \langle S_z(A_1) \rangle + 2J_2 (6 - n) \langle S_z(A_2) \rangle \quad (5-1)$$

Onde foram desprezadas as interações (B-B) e admitiu-se somente a presença de dois tipos de íons nos sítios A. J_1 e J_2 são as integrais de troca correspondente aos dois tipos de íons no sítio A, n é o número de íons do tipo 1 e $(6 - n)$ é o número de íons do tipo 2 (nos sítios A) ambos como vizinhos mais próximos. $\langle S_z(A) \rangle$ é o valor médio da componente z do spin para os dois tipos de íons. No presente caso 1 e 2 correspondem aos íons de Mg e Fe , respectivamente.

Uma vez que os íons de magnésio possuem momento magnético nulo, a interação de supertroca $Fe^{3+}(B)-O-Mg^{2+}(A)$ será zero, e, portanto o primeiro termo da equação (5-1) será zero. Como resultado, o valor do campo hiperfino do sítio B dependerá somente da quantidade de magnésio presente no sítio A. Com isso, é

esperado que o campo hiperfino decresça linearmente com o aumento de x , como pode ser observado na figura 5-13(d). Raciocínio semelhante pode ser empregado para explicar o decréscimo do campo hiperfino para o sítio A.

Com base no comportamento observado para a interação de quadrupolo (QS) e para o desvio isomérico (IS) (figuras 5-13(e) e 5-13(f)) pode-se afirmar que a mudança da vizinhança em torno dos cátions de Fe^{3+} (em A ou B) devida à introdução de íons de magnésio (também em A ou B) não altera de forma significativa a simetria dos sítios, bem como as densidades eletrônicas médias em torno dos íons de Fe . Estes comportamentos estão de acordo com os observados para amostras de $Co_xFe_{(3-x)}O_4$ com $0,6 \leq x \leq 1,6$ (Nakagomi, et al., 2007).

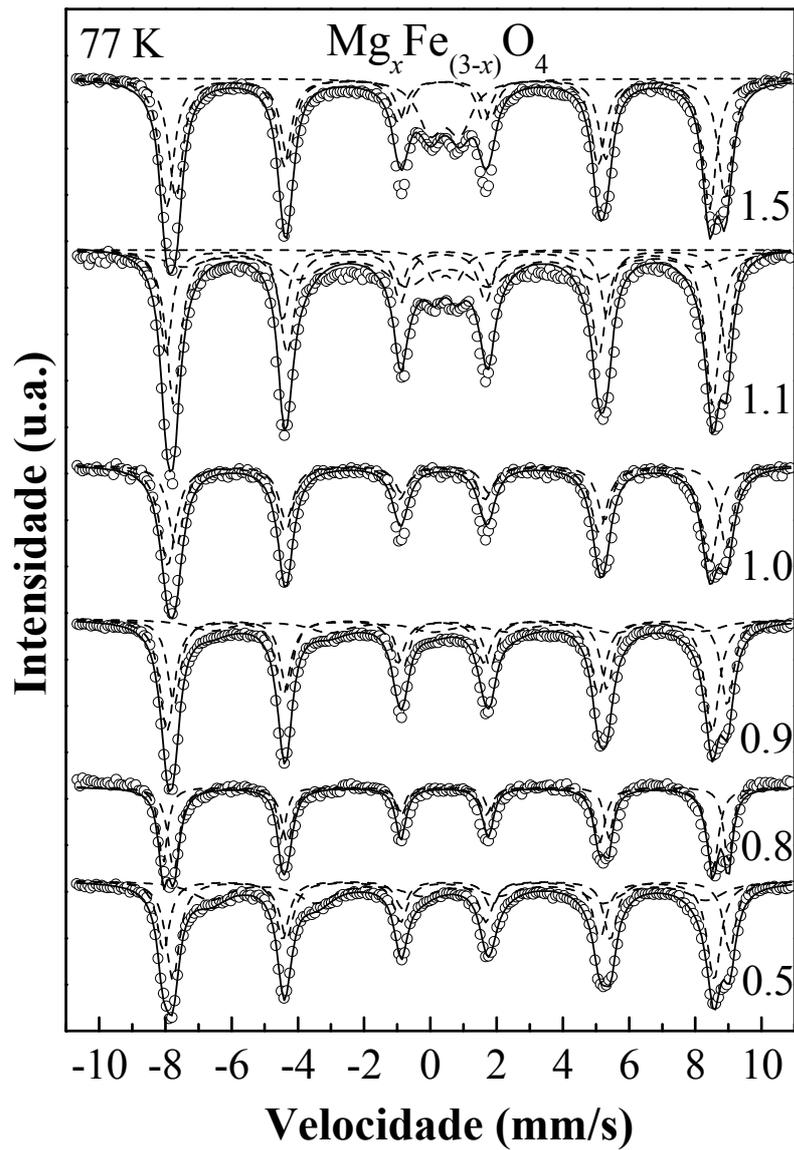


Figura 5-12 - Espectros Mössbauer das amostras de ferrita de cobalto $Co_xFe_{(3-x)}O_4$ com x variando entre 0,05 e 1,6. As medidas foram realizadas à temperatura de 77 K.

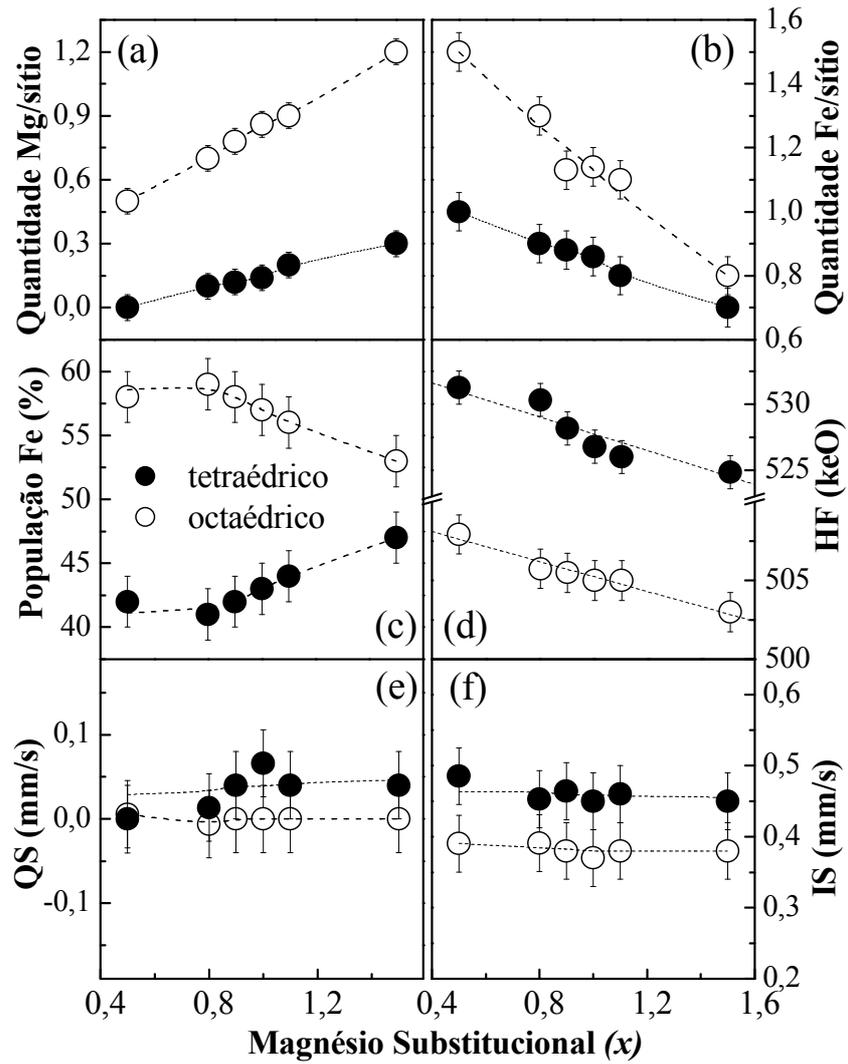


Figura 5-13 - Dados referentes aos parâmetros hiperfinos para as amostras de ferrita de $Mg_xFe_{(3-x)}O_4$ com x variando entre 0,5 e 1,5.

Considerando os dados Mössbauer, mostrados na figura 5-13(c) e o balanço do equilíbrio de carga é possível encontrar a distribuição de cátions para diferentes amostras. Entretanto, é necessário escolher uma dentre várias possibilidades. Para isso, as medidas de magnetização foram consideradas (Júnior, et al., 2008). As medidas de curva de histerese das amostras de $Mg_xFe_{(3-x)}O_4$ para $0,5 \leq x \leq 1,5$ foram realizadas com intensidade de campo máxima de 14 kOe em temperatura de 77 K. Todas as amostras exibiram curvas de histerese típicas de materiais ferrimagnéticos. A magnetização de saturação, M_S , obtida através da extrapolação do gráfico de M_S por $1/H$ para $1/H = 0$ com valor de campo de $H \geq 10 kOe$, aumenta com o decréscimo de x . Os valores de M_S obtidos por esse método estão listados na Tabela 4. De acordo com as medidas de magnetização e com os dados Mössbauer foram obtidos as distribuições de cátions para todas as amostras estudadas. Além dessas distribuições, a Tabela 4 mostra os valores calculados para o momento magnético por unidade de célula unitária das amostras de $Mg_xFe_{(3-x)}O_4$, obtidas pelos dados Mössbauer, que estão em boa concordância com os valores experimentais de M_S , também colocados na Tabela 4. Nos cálculos foi utilizada a aproximação de Néel, dada por:

$$\mu = \mu_B - \mu_A \quad (5-2)$$

Onde μ_B e μ_A são os momentos magnéticos associados aos sítios A e B, respectivamente (Lee, et al., 1995).

Os espectros Raman das amostras de $Mg_xFe_{(3-x)}O_4$ para $x = 0,5, 1,0$ e $1,5$, na região de 200 a 850 cm^{-1} , são mostrados na figura 5-14. Os espectros mostrados apresentam as assinaturas dos modos vibracionais da estrutura cristalina das nanopartículas. Todos os espectros foram realizados à temperatura ambiente. Não foi constatada a presença de outras fases tais como FeO , $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ ou MgO . É bem

conhecido que a ferrita de magnésio $MgFe_2O_4$ é um óxido com estrutura cúbica de espinélio inversa pertencente ao grupo espacial ($Fd\bar{3}m$). A análise da Teoria de Grupo prediz a presença de cinco modos Raman ativos (A_{1g} , E_g e $3T_{2g}$), os quais são todos observados a temperatura ambiente. Como já discutido, não existe consenso a respeito da origem dos modos vibracionais Raman, entretanto todos os estudos concordam que os modos Raman acima de 650 cm^{-1} têm simetria A_{1g} com origens associadas às vibrações da sub-rede tetraédrica (sítio A) (ver seção 3.2.8 -).

Apesar da Teoria de Grupo prever a presença de cinco modos, o ajuste dos espectros Raman utilizando distribuições do tipo Lorentziana, revelou a presença de sete estruturas bem definidas localizadas em torno de 215, 335, 400, 480, 650, 670 e 715 cm^{-1} . Em um trabalho recente, Wang et al. (Wang, et al., 2002) ao estudarem a ferrita de magnésio por Espectroscopia Raman em altas pressões verificaram a presença de sete modos com valores de energia próximos aos encontrados nesse trabalho. Os autores afirmaram que os modos localizados em 715 e 333 cm^{-1} possuíam simetrias do tipo A_{1g} e E_g , respectivamente, enquanto os modos 217, 486 e 554 cm^{-1} simetria $3T_{2g}$. A presença do modo em 670 cm^{-1} foi atribuída a efeitos de ordem-desordem. Não foi feito nenhum comentário a respeito do modo em cerca de 390 cm^{-1} .

Diferentemente do relatado por Wang et al., nossos resultados indicam que o modo em 670 cm^{-1} não está associado a efeitos de ordem-desordem, mas devido a substituição de íons de ferro por íons de magnésio nos sítios tetraédricos. Devido a grande diferença de massa entre os dois íons, o modo A_{1g} é desdobrado em dois, sendo o íon de menor massa (Mg-24) responsável pela presença do modo em 715 cm^{-1} e o íon de maior massa (Fe-56) responsável pela presença do modo em 670 cm^{-1} , como pode ser visto na figura 5-14. Essa figura mostra que devido a variação da quantidade de

magnésio substitucional x verifica-se uma mudança na intensidade relativa dos picos Raman e um gradual *redshift* dos modos localizados em torno de 670 e 715 cm^{-1} . A variação percentual da intensidade integrada dos modos localizados em 670 cm^{-1} (aqui denominado $A_{1g}(Fe)$) e 715 cm^{-1} (denominado $A_{1g}(Mg)$) em função da quantidade de magnésio substitucional é mostrada na figura 5-15. Observe que a soma das intensidades integradas dos modos A_{1g} é aproximadamente constante e corresponde a cerca de 50% da intensidade total do espectro.

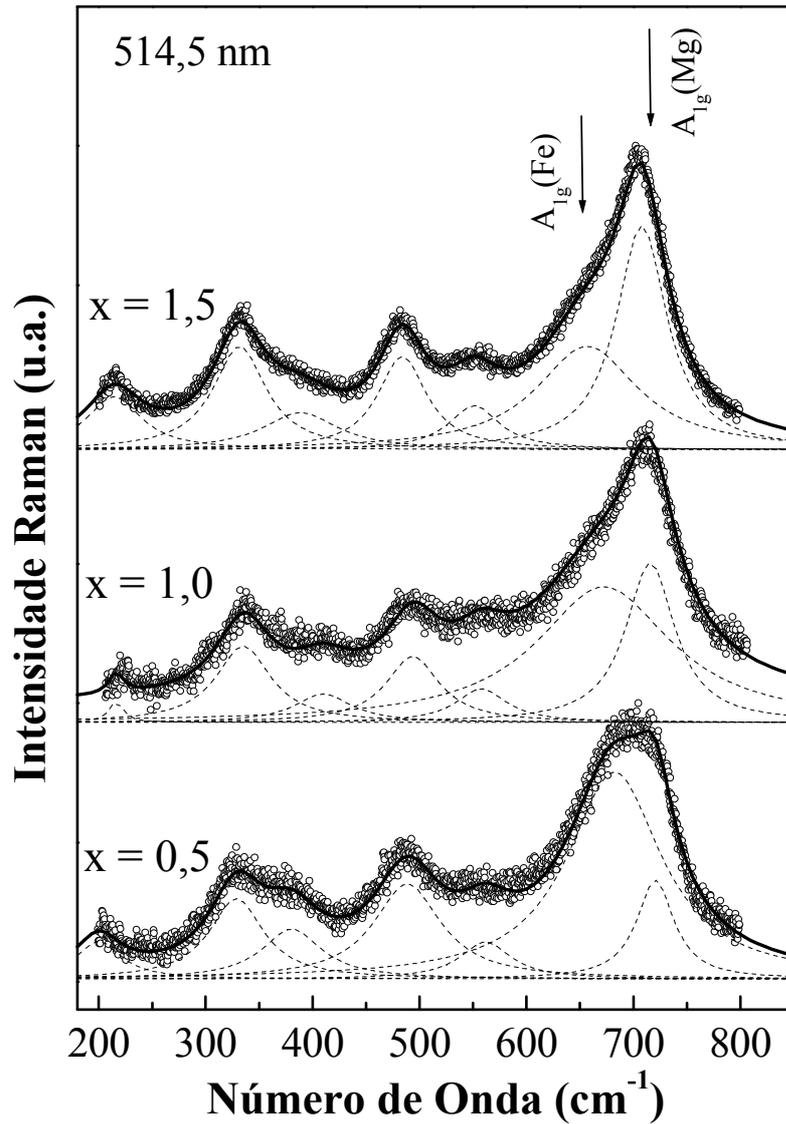


Figura 5-14 - Espectros Raman, obtidos em temperatura ambiente, das amostras de $\text{Mg}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ para 0,5, 1,0 e 1,5.

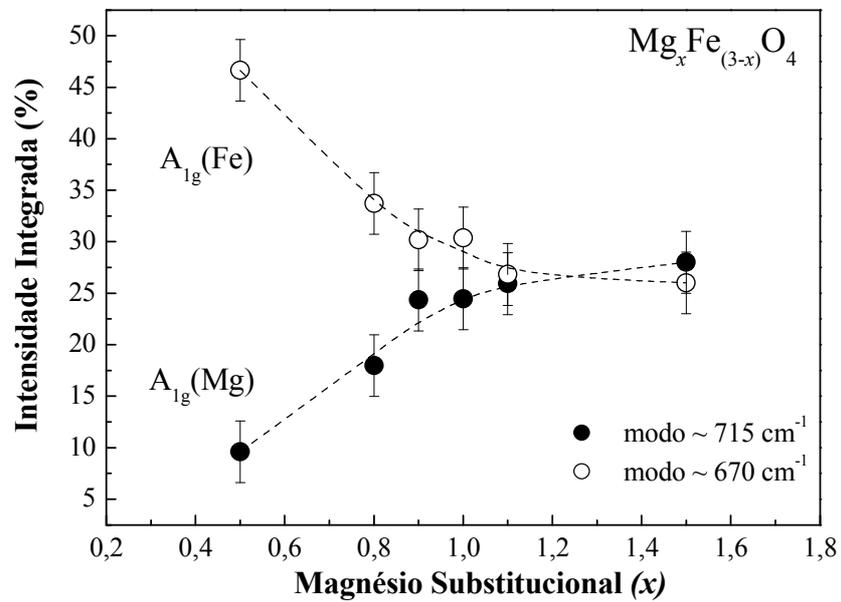


Figura 5-15 - Intensidade integrada versus a quantidade de magnésio substitucional x . O gráfico mostra o desdobramento do modo A_{1g} .

De acordo com o estabelecido na literatura, a presença do modo A_{1g} está associada a vibração de estiramento (*stretching mode*) entre o íon divalente e o oxigênio no sítio tetraédrico. Dessa forma, a intensidade integrada é proporcional ao número de osciladores correspondentes. Ou seja, a intensidade integrada dos modos $A_{1g}(Fe)$ associada às vibrações $[Fe-O_4-M_{12}^{1,2}]$ no $Mg_xFe_{3-x}O_4$ corresponde a $(3 - x)$, enquanto a intensidade integrada dos modos $A_{1g}(Mg)$ associada à vibração de $[Mg-O_4-M_{12}^{1,2}]$ é proporcional à x . Como resultado, a intensidade integrada de $A_{1g}(Fe)$ decresce com o aumento da concentração de magnésio e o oposto ocorre para os modos $A_{1g}(Mg)$. Portanto, podemos calcular a composição de Mg no sítio tetraédrico a partir das medidas Raman (x_{Raman}^A) da seguinte maneira:

$$x_{Raman}^A = \frac{I_{Mg}}{2(I_{Mg} + fI_{Fe})} \quad (5-3)$$

Onde f representa a intensidade de força de oscilador relativa entre as ligações $[Mg-O_4-\{(12 - n)Fe + nMg\}]$ e $[Fe-O_4-\{(12 - n)Fe + nMg\}]$, onde n representa o número de íons de Mg ligados (lembrando que cada íon de ferro está ligado a quatro oxigênios, que por sua vez estão ligados a três íons metálicos). Os valores calculados para (x_{Raman}^A) através da equação (5-3) em função da quantidade de Mg , no sítio tetraédrico, são mostrados na figura 5-16. A linha tracejada com inclinação $m = 1$ indica que existe uma concordância satisfatória da distribuição de Mg , no sítio tetraédrico, determinadas por Raman e Mössbauer. Para isso foi usado $f = 0,5$. Infelizmente não foi encontrado na literatura valores de f , para esse material, para uma possível comparação. A partir da distribuição iônica do sítio A, obtido através de Raman, e o balanço de carga, foi possível determinar a distribuição total de cátions para todas as amostras. Esses resultados são mostrados na Tabela 4.

Além da variação de intensidade do modo A_{1g} , foi observado um gradual *redshift* da frequência Raman. As frequências Raman $A_{1g}(Mg)$ e $A_{1g}(Fe)$ das amostras de $Mg_xFe_{(3-x)}O_4$ em função de x são mostradas na figura 5-17. Para os modos $E_g(450 - 550\text{ cm}^{-1})$ também foi observado um comportamento semelhante. Esse fato pode ser explicado considerando efeitos de liga, que prevê uma variação da frequência Raman devido à introdução de um terceiro íon em diferentes quantidades (Pusep, et al., 1995). Dessa forma, a frequência Raman indiretamente quantifica a população de Mg substitucional, pois quanto maior o número de íons de Mg nas ligações do tipo $Fe-O_4-[(12 - n)Fe + nMg]$, onde n é o número de ligações de íons de Mg , menor é a frequência Raman.

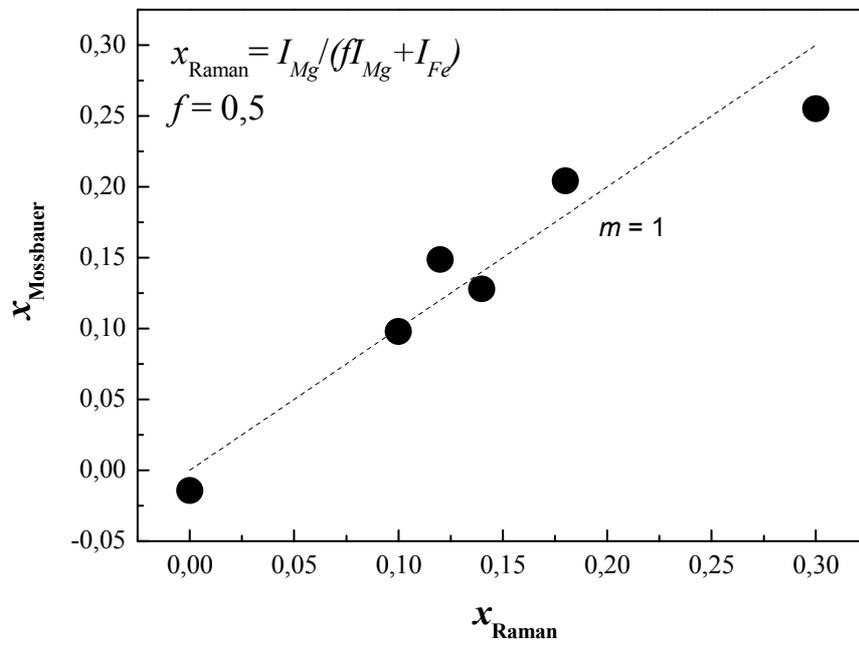


Figura 5-16 - Os valores calculados para (x_{Raman}^A) a partir da equação (5-3) em função da quantidade de magnésio no sítio tetraédrico.

Efeitos da Distribuição da População de Cobalto e Magnésio nas Propriedades Estruturais e Magnéticas de Nanopartículas de $Co_xFe_{(3-x)}O_4$ e $Mg_xFe_{(3-x)}O_4$

Tabela 4 – Distribuição de cátions para as amostras de $(Mg_xFe_{(3-x)}O_4)$, com x variando entre 0,5 e 1,5.

Magnésio	Técnica	Distribuição de Cátions	Momento Magnético	
			Calculado (μ_B)	Experimental (μ_B)
x = 0,5	Mössbauer	$[Fe_{1,00}^{3+}]_A [Mg_{0,5}^{2+} Fe_{1,00}^{3+} Fe_{0,50}^{2+}]_B O_4$	2,0	2,10
	Raman	$[Fe_{0,95}^{3+} Mg_{0,05}^{2+}]_A [Mg_{0,45}^{2+} Fe_{1,05}^{3+} Fe_{0,5}^{2+}]_B O_4$	2,5	
x = 0,8	Mössbauer	$[Fe_{0,90}^{3+} Mg_{0,10}^{2+}]_A [Mg_{0,70}^{2+} Fe_{1,10}^{3+} Fe_{0,20}^{2+}]_B O_4$	1,8	1,85
	Raman	$[Fe_{0,90}^{3+} Mg_{0,10}^{2+}]_A [Mg_{0,70}^{2+} Fe_{1,10}^{3+} Fe_{0,20}^{2+}]_B O_4$	1,8	
x = 0,9	Mössbauer	$[Fe_{0,88}^{3+} Mg_{0,12}^{2+}]_A [Mg_{0,78}^{2+} Fe_{1,12}^{3+} Fe_{0,1}^{2+}]_B O_4$	1,6	1,71
	Raman	$[Fe_{0,86}^{3+} Mg_{0,14}^{2+}]_A [Mg_{0,76}^{2+} Fe_{1,14}^{3+} Fe_{0,1}^{2+}]_B O_4$	1,8	
x = 1,0	Mössbauer	$[Fe_{0,86}^{3+} Mg_{0,14}^{2+}]_A [Mg_{0,86}^{2+} Fe_{1,14}^{3+}]_B O_4$	1,4	1,60
	Raman	$[Fe_{0,87}^{3+} Mg_{0,13}^{2+}]_A [Mg_{0,87}^{2+} Fe_{1,13}^{3+}]_B O_4$	1,3	
x = 1,1	Mössbauer	$[Fe_{0,80}^{3+} Mg_{0,20}^{2+}]_A [Mg_{0,80}^{2+} Mg_{0,10}^{3+} Fe_{1,10}^{3+}]_B O_4$	1,6	1,44
	Raman	$[Fe_{0,80}^{3+} Mg_{0,20}^{2+}]_A [Mg_{0,80}^{2+} Mg_{0,10}^{3+} Fe_{1,10}^{3+}]_B O_4$	1,6	
x = 1,5	Mössbauer	$[Fe_{0,70}^{3+} Mg_{0,30}^{2+}]_A [Mg_{0,70}^{2+} Mg_{0,50}^{3+} Fe_{0,80}^{3+}]_B O_4$	1,0	1,19
	Raman	$[Fe_{0,77}^{3+} Mg_{0,23}^{2+}]_A [Mg_{0,77}^{2+} Mg_{0,5}^{3+} Fe_{0,73}^{3+}]_B O_4$	0,3	

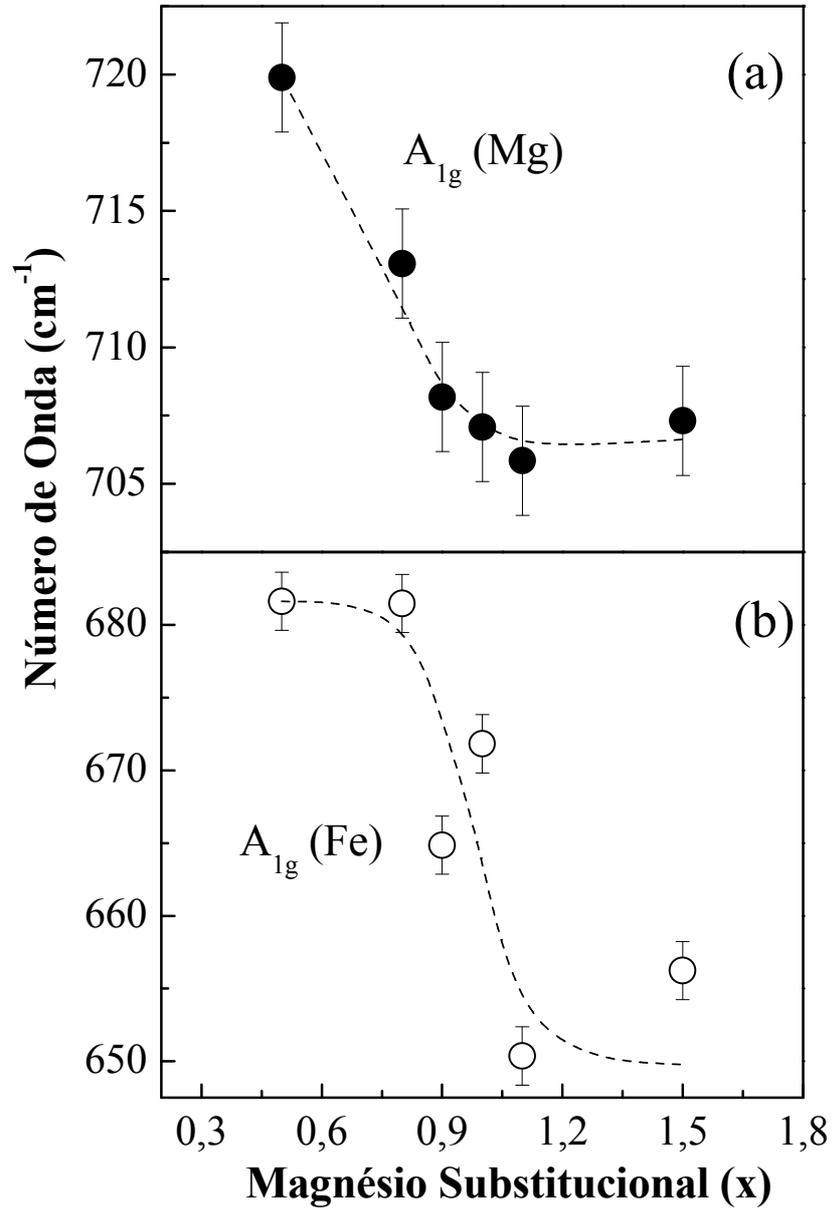


Figura 5-17 - Frequências Raman $A_{1g}(Mg)$ e $A_{1g}(Fe)$ das amostras de ferrita de $Mg_xFe_{3-x}O_4$ em função de x .

Capítulo 6 - Conclusões

Ao longo desse trabalho foi estudado o efeito da distribuição de população de Cobalto e Magnésio substitucional nas propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de $Co_xFe_{(3-x)}O_4$ e $Mg_xFe_{(3-x)}O_4$ crescidas por reação de combustão. As concentrações nominais x de íons de Cobalto e Magnésio variam de $0,05 \leq x \leq 1,6$ e $0,5 \leq x \leq 1,5$, respectivamente. Para esse estudo foram empregados as técnicas de espectroscopias Raman, Mössbauer e Raios-X.

Os dados de Raios-X mostraram que ambos os conjuntos de amostras possuem uma estrutura tipo espinélio cúbica do grupo espacial ($Fd\bar{3}m$) e que o parâmetro de rede aumenta linearmente até $x = 1,0$ permanecendo constante acima desse ponto. Foi observado também, que enquanto o tamanho médio das nanopartículas de $Co_xFe_{(3-x)}O_4$ cresce linearmente com x , as nanopartículas de $Mg_xFe_{(3-x)}O_4$ têm seu diâmetro praticamente constante em todo intervalo de x estudado. Foi verificada a presença da fase hematita nas amostras de $Co_xFe_{(3-x)}O_4$, no intervalo $x \leq 0,4$. Os dados Mössbauer revelaram que nas amostras de ferrita de cobalto os íons de Co^{2+} substitucional ocupam tanto o sítio A quanto o sítio B. Foi constatado que para pequenos valores de x as amostras apresentaram uma distribuição do tipo espinélio inversa e que essa distribuição tende à uma do tipo espinélio mista com o aumento da concentração de Cobalto. Apesar dos íons de Cobalto ocuparem ambos os sítios, proporcionalmente ao tamanho dos mesmos, verificou-se que os parâmetros hiperfinos do sítio A são os mais afetados pela introdução de Co do que os do sítio B. Foi observado que os valores de IS e HF, encontrados para o sítio B são praticamente constantes em todo intervalo de x enquanto

que, para o sítio A sofrem grandes variações em seus valores com o decréscimo de x . Os dados Raman revelaram que o comportamento dos parâmetros hiperfinos, com a variação de x , pode estar associado com a formação de uma casca superficial de hematita cuja espessura depende da quantidade de cobalto introduzido. O surgimento dessa casca está relacionado com a baixa estabilidade química/estrutural das nanopartículas provocada pela baixa concentração de Co e pelas altas temperaturas empregadas na síntese. Verificou-se ainda que a casca de hematita superficial causa uma deformação na estrutura cristalina do caroço. Essa deformação é resultado das tensões interfaciais devido às diferentes estruturas cristalinas das fases hematita/ferrita de cobalto, que por sua vez, com o decréscimo de x , causa uma deformação expansiva para o sítio A e compressiva para o sítio B.

Em relação às amostras de $Mg_xFe_{(3-x)}O_4$, os dados Mössbauer mostraram que existe um decréscimo do campo hiperfino (HF) em ambos os sítios em função do aumento da concentração de Magnésio substitucional. Esse comportamento foi explicado com o uso da teoria de campo molecular o qual considera as interações de supertroca (*superexchange*) entre íons metálicos vizinhos intermediados por íons de oxigênios. Os espectros Raman mostraram que devido à grande diferença entre as massas dos átomos de Fe e Mg surge um desdobramento do modo Raman A_{1g} . Tal desdobramento permitiu o uso da espectroscopia Raman para quantificar a distribuição de Mg^{2+} e Fe^{3+} nos sítios tetraédricos e conseqüentemente, obter a distribuição de cátions para as amostras de $Mg_xFe_{(3-x)}O_4$. Esses resultados concordaram satisfatoriamente com a distribuição de cátions obtidos com os dados obtidos por Mössbauer. Foi verificado que os valores obtidos para os momentos magnéticos calculadas à partir das distribuições iônicas estão em boa concordância com os valores obtidos experimentalmente na literatura.

6.1 - Perspectivas de Trabalhos Futuros

- Estudar transições de fase estruturais em função da temperatura utilizando a Espectroscopia Raman;
- Montar e realizar medidas de Suscetibilidade Magnética em ferritas magnéticas com diferentes estequiometrias;
- Estudar o efeito da superfície de nanopartículas magnéticas nas propriedades ópticas das mesmas;

Capítulo 7 - Bibliografia

Anderson, P. W. 1950. Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction. *Physical Review*. 1950, Vol. 79, 2, pp. 350-356.

Baibich, M. N., et al. 1988. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Physical Review Letters*. 1988, Vol. 61, 21, pp. 2472-2475.

Berkovski, B. e Bashtovoy, V. 1996. *Magnetic Fluids and Applications Handbook*. New York : Begell House, 1996.

Bleicher, Lucas e Sasaki, José Marcos. 2000. *Introdução à Difração de Raios-X em Cristais*. s.l. : Universidade Federal do Ceará, 2000.

Blundell, Stephen. 2003. *Magnetism in Condensed Matter (Oxford Master Series in Condensed Matter Physics)*. s.l. : Oxford University Press, 2003.

Buschow, K. H. J. e Boer, F. R. de. 2004. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. s.l. : Kluwer Academic Publishers, 2004.

Chen, Yi-Long e Yang, De-Ping. 2007. *Mössbauer Effect in Lattice Dynamics - Experimental Techniques and Applications* . s.l. : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2007.

Corliss, L. M., Hastings, J. M. e Brockman, F. G. 1953. A Neutron Diffraction Study of Magnesium Ferrite. *Physical Review*. 1953, Vol. 90, 6, pp. 1013-1018.

Cotton, F. Albert. 1974. *Chemical Applications Of Group Theory*. 2ª Edição. s.l. : John Wiley & Sons, 1974.

Dickson, D. P. E. e Berry, F. J. 1986. *Mössbauer Spectroscopy*. s.l. : Cambridge University Press, 1986.

E.O.Kamenetskii e Voskoboynikov, O. 2003. On Implementation of Ferrite Magnetostatic/Magnetolectric Particles for Quantum Computation. *arXiv.org*. 2003, pp. 1-23.

Gardiner, Derek J., et al. 1989. *Practical Raman Spectroscopy*. [ed.] Derek J. Gardiner e Pierre R. Graves. 1989.

Gorter, E. W. 1955. Some Properties of Ferrites in Connection with Their Chemistry. *Proceedings of the Institute of Radio Engineers*. 1955, Vol. 43, 12, pp. 1945-1973.

Gouadec, Gwénaél e Colomban, Philippe. 2007. Raman Spectroscopy of Nanomaterials: How Spectra Relate to Disorder, Particle Size and Mechanical Properties. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2007, Vol. 53, 1.

Graves, P. R., Johnston, C. e Campaniello, J.J. 1988. Raman Scattering in Spinel Structure Ferrites. *Materials Research Bulletin*. 1988, Vol. 23, pp. 1651-1660.

Haart, L. G. J. de e Blasse, G. 1985. Photoelectrochemical Properties of Ferrites with the Spinel Structure . *Journal of the Electrochemical Society*. 1985, Vol. 132, 12, pp. 2933-2938.

Institute-Lorentz for Theoretical Physics. Goudsmit on the Discovery of Electron Spin. *Instituut-Lorentz for Theoretical Physics*. [Online] [Citado em: 15 de Julho de 2008.] <http://www.lorentz.leidenuniv.nl/history/spin/goudsmit.html>.

Johnson, C. E. 1971. Applications of the Mössbauer Effect in Biophysics. *Journal of Applied Physics*. 1971, Vol. 42, 4, pp. 1325-1331.

Júnior, Adolfo Franco, et al. 2008. Enhanced Magnetization of Nanoparticles of $\text{Mg}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ($0.5 \leq x \leq 1.5$) Synthesized by Combustion Reaction. *Applied Physics A - Materials Science & Processing*. 2008. Publicação On-Line.

Júnior, Adolfo Franco, et al. 2007. Synthesis of Nanoparticles of $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ by Combustion Reaction Method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2007, Vol. 308, pp. 198-202.

Kahn, D. C., Misra, M. e Das, A. R. 1982. *Journal of Applied Physics*. 1982, Vol. 53, p. 2722.

Kim, Y., Kim, D. e Lee, C. S. 2003. Synthesis and Characterization of CoFe_2O_4 Magnetic Nanoparticles Prepared by Temperature Controlled Coprecipitation Method. *Physics of Condensed Matter*. 2003, Vol. 337, pp. 42-51.

Kittel, Charles. 1996. *Introduction to Solid State Physics*. 7ª Edição. s.l. : Wiley, 1996.

Koningstein, J. A. 1972. *Introduction to the Theory of the Raman Effect*. s.l. : D. Reidel Publishing Company, 1972.

Kreisel, J., Lucazeau, G. e Vincent, H. 1998. Raman Spectra and Vibrational Analysis of BaFe₁₂O₁₉ Hexagonal Ferrite. *Journal of Solid State Chemistry*. 1998, Vol. 137, pp. 127-137.

Landsberg, Grigorii Samuilovich e Mandel'shtam, Leonid Isaakovich. 1928. Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen. *Die Naturwissenschaften*. 1928, Vol. 16, 28, pp. 557-558.

Lee, D. H., et al. 1995. Characterization of the Magnetic Properties and Transport Mechanisms of CoFe₂O₄ Spinel. *Solid State Communications*. 1995, Vol. 96, p. 445.

Lee, Dong Hoon, et al. 1995. Characterization of the Magnetic Properties and Transport Mechanisms of Co_xFe_{3-x}O₄ Spinel. *Solid State Communications*. 1995, Vol. 96, 7, pp. 445-449.

Long, Derek A. 2002. *The Raman Effect: A Unified Treatment Of The Theory Of Raman Scattering By Molecules*. s.l. : Wiley, 2002.

Massart, R. 1981. Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media. *IEEE Transactions on Magnetics*. 1981, Vol. 17, 2, pp. 1247-1248.

Massey, M. J., et al. 1990. Effects of Pressure and Isotopic Substitution on the Raman Spectrum of α -Fe₂O₃: Identification of Two-Magnon Scattering. *Physical Review B*. 1990, Vol. 41, pp. 7822-7827.

Mattis, Daniel C. 1981. *The Theory Of Magnetism I - Statics and Dynamics*. s.l. : Springer-Verlag, 1981.

Mattis, Daniel C. 2006. *The Theory of Magnetism Made Simple: An Introduction to Physical Concepts and to Some Useful Mathematical Methods.* s.l. : World Scientific Publishing Company, 2006.

Melo, T.F.O., et al. 2006. Investigation of Surface Passivation Process on Magnetic Nanoparticles by Raman Spectroscopy. *Surface Science.* 2006, Vol. 600, pp. 3642-3645.

Melo, Tiago França de Oliveira. 2004. *Investigação Por Espectroscopia Raman Da Estrutura Cristalina De Nanopartículas Magnéticas.* Brasília : Dissertação de Mestrado, 2004.

Morais, P. C., et al. 1999. Raman Study of Ionic Water-Based Copper and Zinc Ferrite Magnetic Fluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 1999, Vol. 201, pp. 105-109.

Nakagomi, F., et al. 2007. The Influence of Cobalt Population on the Structural Properties of $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$. *Journal of Applied Physics.* 2007, Vol. 101, 9, p. 09M514.

NASA. Mars Exploration Rover Mission: Technology. *Mars Exploration Rover Mission.* [Online] [Citado em: 1 de Agosto de 2008.] http://marsrovers.jpl.nasa.gov/technology/si_in_situ_instrumentation.html.

Nobel Foundation. Nobelprize.org. *Nobelprize.org.* [Online] [Citado em: 30 de Maio de 2008.] http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1930/.

Oliveira, Ivan S. e Jesus, Vitor L. B. de. 2005. *Introdução à Física do Estado Sólido.* s.l. : Editora Livraria da Física, 2005.

Pagnier, T., et al. 2007. Nanopowders and Nanostructured Oxides: Phase Transitions and Surface Reactivity. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2007, Vol. 38, pp. 756-761.

Pandit, A. A., et al. 2003. Structural and Magnetic Properties of $Co(1+y)SnyFe(2-2y-x)Cr_xO_4$ Ferrite System. *Bulletin of Materials Science*. 2003, Vol. 26, 5, pp. 517-521.

Pringsheim, Von Peter. 1928. Der Ramaneffekt, ein neuer von C. V. Raman entdeckter Strahlungseffekt. *Naturwissenschaften*. 31, 1928, Vol. 16, pp. 597-606.

Pusep, Yu. A., et al. 1995. Spectroscopy of the Optical Vibrational Modes in $GaAs/Al_xGa(1-x)As$ Heterostructures with Monolayer-Wide $Al_xGa_{1-x}As$ Barriers. *Physical Review B*. 1995, Vol. 52, 4, pp. 2610-2618.

Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones e Dobson, J. 2003. Applications of Magnetic Nanoparticles in Biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2003, Vol. 36, 13, pp. R167-R181.

Raman, Chandrasekhara Venkata e Krishnan, Kariamanikam Srinivasa. 1928. A New Type of Secondary Radiation. 1928, Vol. 121, 3048, pp. 501-502.

Rayleigh, Lord. 1871. On the Scattering of Light by Small Particles. *Philosophical Magazine*. 1871, Vol. 41, 274, p. 447.

Rechenberg, Hercílio R. 1995. Introdução à Espectroscopia Mössbauer (Notas de Curso). 1995.

Sakurai, Jun John. 1994. *Modern Quantum Mechanics*. s.l. : Addison Wesley Longman, 1994.

Santos, Camila Messias Barbosa. 2008. *Efeito da Variação do Processo de Síntese nas Propriedades Estruturais de Nanopartículas de CoFe₂O₄*. s.l. : Dissertação de Mestrado, 2008.

Sawatzky, G. A., Woude, F. Van Der e Morrish, A. H. 1969. Mössbauer Study of Several Ferrimagnetic Spinels. *Physical Review*. 1969, Vol. 187, 2, pp. 747-757.

Shebanova, Olga N. e Lazor, Peter. 2003. Raman Spectroscopic Study of Magnetite (Fe₃O₄): A New Assignment for the Vibrational Spectrum. *Journal of Solid State Chemistry*. 2003, Vol. 174, pp. 424-430.

Shimizu, Y., Arai, H. e Seiyama, T. 1985. Theoretical Studies on the Impedance-Humidity Characteristics of Ceramic Humidity Sensors. *Sensors and Actuators*. 1985, Vol. 7, 1, pp. 11-22.

Shimizu, Yasuhiro, et al. 1990. Oxygen-Sensing Properties of Spinel-Type Oxides for Stoichiometric Air/Fuel Combustion Control. *Journal of the American Ceramic Society*. 1990, Vol. 73, 4, pp. 818-824.

Sileo, Elsa E., et al. 2006. Correlation of Reactivity with Structural Factors in a Series of Fe(II) Substituted Cobalt Ferrites. *Journal of Solid State Chemistry*. 2006, Vol. 179, 7, pp. 2237-2244.

Singh, Rajinder. 2002. C. V. Raman and the Discovery of the Raman Effect. [ed.] Birkhäuser Basel. *Physics in Perspective*. 2002, Vol. 4, 4, pp. 399-420.

Smekal, Adolf. 1923. Zur Quantentheorie der Dispersion. *Naturwissenschaften*. 1923, Vol. 11, 43, pp. 873-875.

Smith, Ewen e Dent, Geoffrey. 2005. *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. s.l. : Wiley, 2005.

Soler, Maria A. G., et al. 2007. Aging Investigation of Cobalt Ferrite Nanoparticles in Low pH Magnetic Fluid. *Langmuir*. 2007, Vol. 23, pp. 9611-9617.

Sorescu, Monica, et al. 2002. A Mössbauer Study of the Verwey Transition in Cobalt-Doped Magnetite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2002, Vol. 246, pp. 399-403.

Tranter, George, Holmes, John e Lindon, John. 2000. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. s.l. : Elsevier, 2000. Vol. II.

Verble, J. Larry. 1974. Temperature-dependent Light-Scattering Studies of the Verwey Transition and Electronic Disorder in Magnetite. *Physical Review B*. 1974, Vol. 9, 12, pp. 5236-5248.

Verwey, E. J. W. e Heilmann, E. L. 1947. Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures - I. Cation Arrangement in Spinel. *The Journal Of Chemical Physics*. 1947, Vol. 15, 4, pp. 174-180.

Waldron, R. D. 1955. Infrared Spectra of Ferrites. *Physical Review*. 1955, Vol. 99, 6, pp. 1727-1735.

Wang, Zhogwu e Saxena, S. K. 2002. Pressure Induced Phase Transformations in Nanocrystalline Maghemite. *Solid State Communications*. 2002, Vol. 123, pp. 195-200.

Wang, Zhongwu, et al. 2002. High Pressure Raman Spectroscopy of Ferrite $MgFe_2O_4$. *Materials Research Bulletin*. 2002, Vol. 37, 9, pp. 1589-1602.

White, W. B. e DeAngelis, B. A. 1967. Interpretation of the Vibrational Spectra of Spinel. *Spectrochimica Acta*. 1967, Vol. 23A, pp. 985-995.

Yu, T., et al. 2002. Cation Migration and Magnetic Ordering in Spinel CoFe_2O_4 powder: Micro-Raman Scattering Study. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 14, 2002, pp. L613-L618.

Ziman, John M. 1979. *Principles of the Theory of Solids*. s.l. : Cambridge University Press, 1979.